



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

Remoção de Metais Pesados em Efluentes Líquidos Através da Filtração Adsorbtiva

JAQUELINE FRANCISCETTI

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof. Dra. Regina de F. P. M. Moreira

Co-Orientador: Prof. Dr. Humberto Jorge José

FLORIANÓPOLIS / SC
DEZEMBRO – 2004

Remoção de Metais Pesados em Efluentes Líquidos Através da Filtração Adsorativa

Por

Jaqueline Francischetti

Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**, área de concentração **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof^ª. Dr^ª. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira
Orientadora

Prof. Dr. Humberto Jorge Jose
Co-Orientador

Prof. Dr. Agenor Furigo Junior
Coordenador do CPGENQ

Banca Examinadora:

Prof^ª. Dr^ª. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira

Prof. Dr. Humberto Jorge Jose

Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen

Dra. Sílvia Gabriela Schrank

Florianópolis, 14 de Dezembro de 2004.

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Carmen e Ernesto, que tornaram possível minha educação e formação profissional.

À professora e amiga Regina de F. P. M. Moreira pela paciência, apoio e orientação segura e eficiente.

Às melhores amigas, Roseli Fernandes, Neiva Campregher e Estela Cláudia Ferretti pela compreensão, incentivo, pelo carinho dedicado e pelas inúmeras horas agradáveis em que passamos juntas.

AGRADECIMENTOS

À Carbonífera Criciúma S. A., especialmente ao Dr. Alfredo Flávio Gazzolla, pela oportunidade e pelo apoio financeiro.

À Vivian Stumpf Madeira pela amizade e dedicação no decorrer deste trabalho.

À Gislaine P. dos Santos e Kelly Cristine Bongiollo pelo companheirismo e prontificação.

A todos os funcionários da Carbonífera Criciúma que me receberam acolhedoramente.

Aos amigos do LEMA, Sílvia Gabriela, Michele, José Luis, José Luciano, Tirzhá, Leonardo, Vinícius, Gustavo, Gean, André, Deyse, Roseli, Andréia, Emerson, Sirlei e Rênio, principalmente a Ticiane, Elis e Glória, pois, sem esta ajuda nada seria possível.

Aos amigos, Wanessa, Bruna, Bruna Net's, Ederson, Diego, Rodrigo Panga e Rodrigo Digão, Thiago KL, Jully, Grazi, Angela, Thaís, Aline, Rose, Raquel, Ricardo, Carlos, José Adriano, Murilo, Adriana, Andréia, Letícia e outros pelos quais guardarei um enorme carinho.

A todos que, de uma maneira ou outra, contribuíram para que fosse possível a realização e conclusão deste trabalho.

ÍNDICE

RESUMO.....	1
ABSTRACT	2
INTRODUÇÃO	3
2 - OBJETIVOS.....	6
2.1 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	6
3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
3.1 - REMOÇÃO DE ÍONS DE METAIS PESADOS DE ÁGUAS NATURAIS E EFLUENTES INDUSTRIAIS	7
3.1.1 - <i>Remoção de cromo III e cromo VI</i>	8
3.1.2 - <i>Remoção de cobre em águas naturais e efluentes industriais</i>	12
3.1.3 - <i>Remoção de íons zinco de águas naturais e efluentes industriais</i>	15
3.1.4 – <i>Remoção de ferro e manganês</i>	16
3.2 – ADSORÇÃO	20
3.2.1 - <i>Fatores que influenciam na adsorção</i>	20
3.2.2 - <i>Cinética de adsorção sobre sólidos porosos</i>	21
3.2.3 - <i>Termodinâmica de adsorção</i>	22
3.3 – ADSORVENTES.....	25
3.3.1 - <i>Carvão ativado</i>	26
3.3.2 - <i>Materiais comercialmente disponíveis para a remoção de íons ferro em água potável</i>	27
3.3.3 - <i>Iron oxide coated sand – IOCS</i>	29
3.4 -FILTRAÇÃO ADSORTIVA.....	33
3.5 - CO-PRECIPITAÇÃO	34
3.6 – MODELAGEM MATEMÁTICA DA FILTRAÇÃO ADSORTIVA EM LEITO FIXO	34
4 - PARTE EXPERIMENTAL.....	37
4.1 - MATERIAIS.....	37
4.1.1 - <i>Soluções sintéticas</i>	37
4.1.2 – <i>Adsorventes</i>	37
4.2 - MÉTODOS.....	40
4.2.1 - <i>Isoterma de adsorção em batelada</i>	40
4.2.2 - <i>Adsorção em leito fixo</i>	41
4.2.3 - <i>Análise da concentração de íons metálicos</i>	42
5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
5.1 – CARACTERIZAÇÃO.....	44
5.1.1 - <i>Microscopia de Varredura Eletrônica</i>	44
5.1.2 - <i>Difração de Raios-X</i>	46
5.1.3 - <i>Caracterização Textural</i>	47
5.1.4 - <i>Microscopia Ótica</i>	48

5.1.5 - <i>Caracterização Química</i>	49
5.2 - ADSORÇÃO DE CÁTIOS SOBRE OS SÓLIDOS ADSORVENTES.....	49
5.2.1 - <i>Remoção de cromo VI utilizando o compósito e Carbotrat AP®</i>	49
5.2.2 - <i>Adsorção de cromo III</i>	53
5.2.3 - <i>Remoção de manganês</i>	56
5.2.4 - <i>Remoção de cobre</i>	59
5.2.5 - <i>Remoção de zinco</i>	62
5.2.6 - <i>Adsorção de ferro</i>	64
5.3 – PARÂMETROS DE REMOÇÃO DOS ÍONS	68
7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 3.1 – Capacidade de adsorção de íons cromo utilizando diversos adsorventes e biossorventes a 25°C.</i>	<i>11</i>
<i>Tabela 3.2 – Capacidade de remoção de íons Cu^{2+} utilizando diversos sorventes a 25°C..</i>	<i>14</i>
<i>Tabela 3.3 Capacidade de remoção de Zn^{2+} sobre diversos adsorventes a 25°C.</i>	<i>16</i>
<i>Tabela 3.4 – Produtos comercialmente disponíveis para a remoção de íons ferro e manganês em águas.....</i>	<i>28</i>
<i>Tabela 3.5 – Capacidade de remoção de íons ferro e manganês de produtos comercialmente disponíveis.....</i>	<i>29</i>
<i>Tabela 4.1 - Caracterização Físico-Química dos adsorventes*</i>	<i>38</i>
<i>Tabela 5.1 – Análise química do compósito (Carbotrat Premium) determinada por EDAX.</i>	<i>44</i>
<i>Tabela 5.2 – Parâmetros de caracterização textural do compósito e do carvão adsorvente comercial utilizado como comparação.</i>	<i>47</i>
<i>Tabela 5.3 – Parâmetros utilizados na simulação da remoção de CrVI em leito fixo sobre Carbotrat AP® e sobre o compósito, em pH=4,5 (Co=2,0 ppm).</i>	<i>53</i>
<i>Tabela 5.4 – Parâmetros de equilíbrio de adsorção de CrIII sobre Carbotrat AP® e sobre o compósito, em pH=6,0.</i>	<i>54</i>
<i>Tabela 5.5 – Parâmetros de adsorção de CrIII sobre Carbotrat AP® e compósito, em pH=6,0 (Co=2,0 ppm).....</i>	<i>55</i>
<i>Tabela 5.6 - Parâmetros de equilíbrio de adsorção de Manganê sobre o compósito e sobre Carbotrat AP® a 25°C (pH =8,5).</i>	<i>56</i>
<i>Tabela 5.7 – Parâmetros de adsorção de Mn^{2+} sobre Carbotrat AP® e sobre o compósito, em pH=8,5 (Co=2,4 ppm) obtidos em leito fixo.</i>	<i>58</i>
<i>Tabela 5.8 – Parâmetros de adsorção de Cu^{2+} sobre Carbotrat AP® e sobre o compósito (Carbotrat Premium), em pH=6,5 (Co=4,6 ppm).....</i>	<i>62</i>
<i>Tabela 5.9 – Parâmetros de equilíbrio de adsorção de Zn^{2+} sobre Carbotrat AP® e sobre o compósito, em pH=6,5 (Co=4,2 ppm).....</i>	<i>62</i>
<i>Tabela 5.10 – Parâmetros de adsorção de Zn^{2+} sobre Carbotrat AP® e compósito, em pH=6,5 (Co=4,2 ppm), obtidos através do método dinâmico.</i>	<i>64</i>

<i>Tabela 5.11 – Parâmetros de remoção de Fe^{2+} sobre Carbotrat AP® e compósito, em $pH=6,5$ ($Co=4,4$ ppm).....</i>	<i>67</i>
<i>Tabela 5.12 – Parâmetros de remoção dos íons (mg/g)..</i>	<i>679</i>

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 3.1- Diagrama de especiação de Fe^{3+}</i>	<i>18</i>
<i>Figura 3.2 – Etapas da reação superficial na oxidação de Fe^{+2} para Fe^{+3} sobre carvão. .</i>	<i>19</i>
<i>Figura 4.1 – Esquema do sistema experimental para avaliação da adsorção de íons metálicos em coluna de leito fixo</i>	<i>42</i>
<i>Figura 5.1 - Microscopia de varredura eletrônica do compósito (0,84% de Fe_2O_3)</i>	<i>45</i>
<i>Figura 5.2 – Difratoograma de Raios- X do compósito (0,84% Fe_2O_3)</i>	<i>46</i>
<i>Figura 5.3 - Difratoograma típicos de Raios-X de óxidos de ferro.</i>	<i>46</i>
<i>Figura 5.4 - Isoterma de adsorção de N_2 a 77 K sobre o compósito.</i>	<i>47</i>
<i>Figura 5.5 – Microscopia ótica do compósito em diferentes ampliações.....</i>	<i>48</i>
<i>Figura 5.6 – Isotermas de remoção de cromo hexavalente sobre o compósito e sobre Carbotrat AP® em pH=4,5.</i>	<i>50</i>
<i>Figura 5.7 - Remoção de CrVI em coluna de leito fixo (Concentração inicial=2,0 mg/L; pH=4,5; tempo de residência=2,0 minutos).</i>	<i>51</i>
<i>Figura 5.8 – Dinâmica da adsorção de CrVI em coluna de leito fixo (a) Carbotrat; (b) compósito; Curva simulada, ($k_2=0,005 s^{-1}$) (pH=4,5; $C_o=2,0ppm$; tempo de residência = 2,0 min).</i>	<i>52</i>
<i>Figura 5.9 – Isotermas de adsorção de CrIII (pH=6,5).</i>	<i>54</i>
<i>Figura 5.10 - Curvas de ruptura da adsorção de CrIII sobre Carbotrat AP® e compósito ($C_o=2,0 ppm$; tempo de residência=2,0 min; pH=6,0).</i>	<i>55</i>
<i>Figura 5.11 – Isotermas de adsorção de Mn^{2+} (pH=8,5).</i>	<i>56</i>
<i>Figura 5.12 - Curvas de ruptura da adsorção de Mn^{2+} sobre Carbotrat AP® e sobre o compósito ($C_o=2,0 ppm$; tempo de residência=2,4 min; pH=8,5).</i>	<i>57</i>
<i>Figura 5.13 - Curvas de ruptura da adsorção de Mn^{2+} sobre Carbotrat AP® e sobre o compósito ($C_o=2,0 ppm$; tempo de residência=4 min; pH=8,5).</i>	<i>57</i>
<i>Figura 5.14- Dinâmica da remoção de Mn^{2+} sobre (a) CarbotratAP® e (b) sobre o compósito (constante de pseudoprimeira ordem de precipitação=0,002 s^{-1})</i>	<i>59</i>
<i>Figura 5.15 – Isotermas de adsorção de cobre (pH=6,5).</i>	<i>59</i>
<i>Figura 5.16 - Curvas de ruptura da adsorção de Cu^{2+} sobre Carbotrat AP® e compósito ($C_o=4,6 ppm$; tempo de residência=2,0 min; pH=6,5).</i>	<i>61</i>

<i>Figura 5.17 – Dinâmica da adsorção de cobre em coluna de leito fixo (a) Carbotrat AP®;</i>	
<i>(b) compósito.</i>	<i>62</i>
<i>Figura 5.18 – Remoção de íons zinco (pH=6,5).</i>	<i>63</i>
<i>Figura 5.19 – Remoção de zinco em coluna de leito fixo (Co=4,2 mg/L; pH=6,5).</i>	<i>63</i>
<i>Figura 5.20 – Remoção de Fe²⁺ em sistema estático (pH=6,5).</i>	<i>64</i>
<i>Figura 5.21 – Curva de ruptura da adsorção de Fe²⁺ em leito fixo utilizando Carbotrat AP® e compósito. (Linha tracejada: concentração na entrada = 4,4 mg/L; Linha contínua: valor limite estabelecido pela Portaria MS382/2004).</i>	<i>65</i>
<i>Figura 5.22 – Aspecto do meio filtrante granular do compósito após o período total de filtração de ferro com a visualização da formação de precipitados.</i>	<i>66</i>
<i>Figura 5.23 – Período inicial da filtração adsortiva em Carbotrat AP® e compósito. (Linha contínua: concentração limite de ferro estabelecida pela Portaria MS382/2004; Linha tracejada: concentração na entrada da coluna).</i>	<i>66</i>
<i>Figura 5.24 – Dinâmica da remoção de ferro em leito fixo: (a) Carbotrat; (b) Compósito; (c) Carbotrat - tempos iniciais; (d) compósito - tempos iniciais.</i>	<i>68</i>

RESUMO

A contaminação de águas superficiais e de sub-solo tem sido reportada em muitas partes do mundo. No território catarinense, cerca de 80% dos recursos hídricos estão comprometidos pelo descarte de efluentes urbanos e industriais contendo metais pesados, lixo urbano e agrotóxicos. Os tratamentos convencionais em geral não são suficientes para remover eficientemente íons metálicos dissolvidos em concentrações traços, sendo necessário aplicar tratamento adicional, como a adsorção, a troca iônica ou osmose reversa. Neste trabalho foi aplicado o tratamento da filtração adsortiva utilizando um compósito e um carvão adsorvente para remover Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} em solução aquosa. Os adsorventes foram caracterizados através das técnicas de microscopia de varredura eletrônica, microscopia ótica, caracterização textural e difração de raios-X. A capacidade adsortiva dos adsorventes para remover íons de metais pesados dissolvidos foi avaliada através do método estático. O equilíbrio da remoção de Cr^{6+} , Cu^{2+} e Fe^{2+} obedeceu ao modelo de isoterma linear, enquanto o modelo de Langmuir foi utilizado para descrever o equilíbrio da remoção de Cr^{3+} , Mn^{2+} e Zn^{2+} .

A dinâmica da remoção de íons metálicos dissolvidos em água foi avaliada em coluna de leito fixo. Os resultados mostraram que a remoção de íons metálicos é em geral maior do que aquela prevista pelo equilíbrio termodinâmico obtido através do método estático, indicando que outros mecanismos como a precipitação é responsável pela remoção dos íons metálicos. Um modelo matemático que considera os fenômenos de adsorção, reação de precipitação e dispersão axial foi aplicado e resultou que o modelo é satisfatório na descrição da dinâmica de remoção desses íons metálicos em leito fixo, resultando na filtração adsortiva dos íons metálicos.

O compósito apresentou alta capacidade de remoção para todos os íons metálicos avaliados, e este resultado pode estar associado à presença de óxidos e hidróxidos de ferro superficiais, que possuem elevada capacidade adsortiva.

ABSTRACT

The pollution of surfaces and underground waters have been reported in many parts of the world. In the State of Santa Catarina, Brazil, about 80% of the water resources are committed for the discard of industrial and urban wastewaters which contain heavy metals, urban waste and pesticides.

The conventional treatments in general do not have the required efficiency to remove dissolved metallic ions in trace concentrations, which needs to apply an additional treatment as the adsorption, the ionic change and the reverse osmosis. In this work the adsorptive filtration was applied using an adsorbent coal and a composite to remove Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} in aqueous solution. The adsorbents were characterized through techniques of electronic scanning microscopy, optical microscopy, X-ray diffraction and textural characterization. The adsorptive capacity of the adsorbents to remove dissolved ions of heavy metals was evaluated through the static method. The balance of the Cr^{6+} , Cu^{2+} and Fe^{2+} removal obeyed the model of linear isotherm while the Langmuir's model was used to describe the balance of Cr^{3+} , Mn^{2+} and Zn^{2+} removal.

The dynamics of removal of the metallic ions dissolved in water was evaluated in fixed bed column. The results reported that the removal of metallic ions is, in general, larger than previewed by the thermodynamic balance obtained through the static method, indicating that other mechanisms, such as the precipitation, is responsible for the metallic ions removal. A mathematical model that consider the adsorption phenomena, precipitation reaction and axial dispersion was applied, and its result showed that the model is satisfactory in the description of the dynamics of metallic ions removal in fixed bed, resulting in the adsorptive filtration of the metallic ions.

The composite reported a larger capacity of removal for all the appraised metallic ions and this result can be associated to the presence of superficial (hydr)oxides that have high adsorptive capacity.

INTRODUÇÃO

A contaminação de águas superficiais e de sub-solo tem sido reportada em muitas partes do mundo. Segundo a Fundação de Amparo à Tecnologia e ao Meio Ambiente – FATMA, cerca de 80% dos recursos hídricos do território catarinense estão comprometidos por metais pesados, agrotóxicos, efluentes urbanos e industriais e lixo urbano. O processo de degradação dos recursos hídricos no território catarinense vem se desenvolvendo de forma alarmante e três regiões são consideradas críticas (FATMA, 2004).

- ⇒ *Sul do Estado*, onde a mineração de carvão é a principal responsável pela poluição das águas;
- ⇒ *Norte do Estado* constitui a segunda área crítica estadual em termos de degradação ambiental. Somente em Joinville, importante centro industrial, 19 indústrias de galvanoplastia lançam diariamente grande quantidade de metais pesados, especialmente chumbo e mercúrio, no rio Cachoeira e seus afluentes, provocando elevado índice de poluição no referido rio e na lagoa de Saguazu, além de comprometer seriamente toda a área de mangues e a baía de Babitonga.
- ⇒ *Meio-Oeste do Estado*, a bacia hidrográfica do rio do Peixe representa a terceira área seriamente ameaçada pela degradação ambiental, através das indústrias de celulose e papel, frigoríficos, curtumes, indústrias de pasta mecânica, de óleo vegetal e de vinho. Esta situação se agrava ainda mais com o lançamento de efluentes urbanos diretamente aos rios e com o uso indiscriminados de agrotóxicos e fertilizantes químicos.

As tecnologias tradicionais para o tratamento de água para consumo humano (coagulação, floculação, decantação, filtração e desinfecção) em geral não são totalmente eficientes na remoção de traços de metais solúveis em águas. O processo comumente aplicado à remoção de íons metálicos solúveis em água é a precipitação. A remoção dos metais se dá na forma de óxidos, hidróxidos, carbonatos ou sulfatos, decorrentes da adição

de coagulantes e/ou álcalis. Esta técnica produz grandes quantidades de lodo após a decantação. Por exemplo, efluentes industriais contendo 100 mg.L^{-1} de Hg^{2+} , Cd^{2+} ou Cu^{2+} produzem 5, 9 e 10 vezes mais quantidade de sedimentos, respectivamente e 6 kg de sedimentos são obtidos a partir de 1 kg de cromato (DABROWSKI et al., 2004). A precipitação de metais pesados na forma de colóides ou de gel amorfo e sua ocorrência na forma de ânions, bem como a presença de substâncias complexantes em solução dificulta o processo de precipitação. Para efetiva remoção dos metais pesados por precipitação, as condições de pH e temperatura devem ser rigidamente controladas. Frequentemente, após a filtração final, a concentração dos metais pesados na água ainda permanece na faixa de alguns miligramas por litro (MADEIRA, 2003).

Outros processos podem ser também utilizados para a remoção de íons metálicos solúveis, dentre eles a troca iônica, a osmose reversa e eletrodialise. Porém, os custos de implantação são elevados.

Além desses, outros processos de tratamento de águas para a remoção de metais pesados têm sido propostos, como a microfiltração, a adsorção e filtração magnética (DERMATAS e MENG, 2004). A microfiltração inclui a precipitação e filtração em duas etapas (MARTIN et al., 1991). A diferença entre esse processo e a precipitação/filtração convencional é que os precipitados de metais pesados são removidos diretamente na membrana de filtração, eliminando a etapa de coagulação. Entretanto, esse processo tem as mesmas desvantagens do processo convencional. Na adsorção e filtração magnética (CHEN et al., 1991) os metais pesados são adsorvidos em pequenas partículas de magnetita cobertas com ferrihidrita. As partículas de magnetita são então coletadas num filtro magnético e finalmente as partículas de magnetita são regeneradas no processo de dessorção. A principal vantagem das técnicas de tratamento baseadas nas propriedades magnéticas é que um mínimo volume de lodo químico é gerado. Entretanto, o tratamento magnético apresenta custo elevado.

Uma modificação recente da tecnologia de adsorção direta é a filtração adsortiva (EPA, 1993). Trata-se da modificação do processo de filtração para a remoção de contaminantes inorgânicos em fase líquida, no qual os metais tóxicos são removidos pela adesão a superfícies delgadas de óxidos de ferro que são imobilizados na superfície de um

meio filtrante apropriado, como os grãos de areia. A modificação da matriz de filtração permite a simultânea adsorção dos metais pesados solúveis, bem como a remoção de materiais particulados por filtração. A filtração adsortiva apresenta várias vantagens em relação à tecnologia convencional, como a produção de menor quantidade de lodo tóxico, e é considerada mais econômica e eficiente (KATSOYIANNIS e ZOUBOULIS, 2002).

Estudos recentes têm mostrado que cátions metálicos podem ser eficientemente removidos utilizando meio filtrante granular de areia e carvão ativado recobertos por óxidos de ferro (BENJAMIN, 1992; DERMATAS e MENG, 2004). Durante esses processos, areia e carvão ativado devem ser recobertos periodicamente antes de seu uso nos filtros, o que em geral é um procedimento que demora bastante tempo. Além disso, a capacidade de adsorção do recobrimento de óxidos de ferro é em geral muito menor do que óxidos de ferro recém-precipitados (KATSOYIANNIS e ZOUBOULIS, 2002).

Estes aspectos motivam o desenvolvimento e aplicação de meios filtrantes granulares ricos em óxidos de ferro que possuam alta capacidade adsortiva, estabilidade química e física da camada de cobertura, e resistência mecânica para suportar as periódicas retrolavagens.

2 - OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é avaliar o processo da filtração adsortiva na remoção de íons metálicos dissolvidos em água, utilizando um compósito rico em óxidos de ferro suportado em carvão mineral adsorvente.

2.1 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ⇒ Caracterizar o compósito de óxido de ferro suportado em carvão mineral, através das seguintes técnicas: microscopia de varredura eletrônica, microscopia ótica, caracterização textural e difração de raios-X;
- ⇒ Determinar os parâmetros de equilíbrio de adsorção de Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} sobre o compósito e sobre um carvão adsorvente comercial;
- ⇒ Realizar testes de aplicação à remoção de poluentes dissolvidos em solução aquosa em colunas de leito fixo e compará-los aos resultados de adsorção em leito fixo, utilizando um carvão adsorvente comercial;
- ⇒ Propor um modelo matemático para descrição da remoção de íons de metais pesados através do processo de filtração adsortiva.

3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Alguns metais em concentrações baixas são essenciais para o metabolismo do homem, animais, plantas e também de microrganismos, porém, se absorvidos em concentrações maiores, podem ter efeitos deletérios sobre os mesmos, ocorrendo inclusive a bioacumulação dos metais no organismo, representando perigo potencial (PAREY, 1999).

Os metais pesados afetam seriamente a vida na terra e são aqueles que normalmente possuem o número atômico de 22 a 92, encontrados nos grupos 3 a 7 da tabela periódica. Estes se acumulam nos sedimentos, onde podem mudar de forma ou se translocar através dos mais variados elos da cadeia alimentar, dependendo das condições físicas e químicas do ambiente (ARANA, 1997).

3.1 - Remoção de íons de metais pesados de águas naturais e efluentes industriais

Metais pesados são freqüentemente lançados nos ambientes aquáticos através de várias fontes, como as indústrias de fundição, têxteis, curtumes, microeletrônica, fertilizantes, pesticidas e indústria da mineração, embora as águas naturais também possam conter metais tóxicos. Os efeitos nocivos à saúde humana são relatados com freqüência e mais recentemente, os efeitos potencialmente perigosos ao sistema endócrino têm sido reportados (ALPATOVA et al., 2004). Esses poluentes contribuem para o aumento do risco de câncer e anormalidades reprodutivas após muitos anos de exposição como resultado de seu efeito cumulativo.

Os perturbadores endócrinos comuns são metais pesados presentes em quantidades traço (GINSBERG, 1996). Em algumas regiões, o problema é agravado pela presença de poluição radioativa.

O processo convencional de tratamento aplicado à remoção de íons de metais pesados em fase líquida é baseado na precipitação química e coagulação (CHENG et al., 1994). A descontaminação de águas contaminadas com traços de metais pesados por esses

processos não é simples. Além disso, algumas tecnologias de tratamento como a coagulação, podem se tornar uma fonte secundária de contaminação (ALPATOVA et al., 2004). As principais desvantagens dos tratamentos convencionais são os custos da disposição final do lodo, a energia consumida e os produtos químicos necessários (CARMONA et al., 2005). Então, o desenvolvimento de novas tecnologias para a purificação de águas é essencial.

3.1.1 - Remoção de cromo III e cromo VI

A remoção de cromo de efluentes industriais é essencial devido à sua toxicidade (BOLTO e PAWLOWSKI, 1987). As principais fontes de contaminação com íons cromo são efluentes de indústrias de galvanização e curtumes. Os efluentes de galvanoplastias são caracterizados pelo baixo pH, cor amarelo-marrom e concentração de CrVI na faixa de 5 a 50 mg/L.

A alta toxicidade de CrVI exige que métodos de tratamento eficientes sejam aplicados, especialmente no tratamento de água potável. A exposição prolongada mesmo a pequenas concentrações pode causar câncer, problemas renais e no sistema reprodutivo (PALMER e PULS, 1994).

Cromo pode estar presente em águas e efluentes líquidos na forma trivalente e/ou nas formas hexavalentes $(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{-2}$ e $(\text{CrO}_4)^{-2}$. As duas formas de cromo hexavalente são dependentes do pH do meio e em pH acima de 6,0 predomina o íon cromato $(\text{CrO}_4)^{-2}$. Os íons dicromato apresentam maior toxicidade do que os íons cromato.

Devido à natureza aniônica, CrVI pode se associar a superfícies sólidas carregadas positivamente. Superfícies de óxidos de ferro e de alumínio adsorvem íons cromato em pH ácido ou neutro. CrIII precipita na forma de hidróxidos em pH 4,5 e ocorre completa precipitação em pH 5,5.

A remoção de cromo de efluentes líquidos pode ser alcançada por vários processos físico-químicos, como a oxidação/redução, precipitação/filtração, coagulação, troca iônica e separação por membranas (SUMATHI et al., 2005). A remoção de CrIII de efluentes industriais é acompanhada por algumas dificuldades particularmente na presença de sulfatos (DABROWSKI et al., 2004). A literatura indica a existência de muitos complexos na solução e desses complexos de CrIII, 10 a 30% não podem ser removidos em processos de troca iônica (HUBICKI et al., 1999).

Recentemente o uso de adsorventes de baixo custo têm sido considerado uma ótima alternativa para a remoção de cromo alcançando-se concentrações abaixo do limite de detecção. Vários adsorventes foram propostos, como a turfa (ZHIPEI et al., 1984), serragem (SRIVASTAVA et al., 1986), cascas de coco e fibras celulósicas prensadas (TAN et al., 1993). Em geral esses materiais apresentam boas características adsorptivas, mas com frequência também produzem a lixiviação de matéria orgânica devido à hidrólise da celulose (SUMATHI et al., 2005) e, portanto não são adequados para o tratamento de água potável.

Certos tipos de biomassa microbiana podem reter relativamente grandes quantidades de metais através de processos passivos denominados biossorção. Esse processo depende da afinidade entre as espécies metálicas ou suas formas iônicas e os sítios de ligação na estrutura molecular da membrana celular (RARAS, 1995). Esses processos têm despertado o interesse industrial, pois a remoção de metais pesados potencialmente perigosos pela biomassa microbiana pode também conduzir à recuperação de elementos de alto valor agregado, como a recuperação de ouro e prata após o tratamento adequado da biomassa saturada (BRIERLEY et al., 1985). Diversos tipos de biomassa, tais como, *Bacillus thuringiensis* (SAHIN e ÖZTÜRK, 2004), *Pantoea sp* TEM18 (OZDEMIR et al., 2004), *Aeromonas caviae* (LOUKIDOU et al., 2004), *Fagus orientalis* L (ACAR e MALKOC, 2004), *Ocimum basilicum* (MELO e SOUZA, 2004) e *Sargassum sp* (CARMONA et al., 2005) têm mostrado bons resultados na remoção de cromo III e Cr VI. Porém, a remoção de cromo através de biossorção muitas vezes é limitado ao tratamento de efluentes industriais não sendo indicado no tratamento de água potável (DERMATAS e MENG, 2004).

Dentre os adsorventes inorgânicos merecem destaque a bauxita termicamente ativada (ERDEM et al., 2004), adsorventes carbonosos (JOCHOVÁ et al., 2004), quitosana (SPINELLI et al., 2004), vermiculita (SUMATHI et al., 2005) e hidrotalcita (TERRY, 2004). A Tabela 3.1 resume a capacidade de adsorção de cromo utilizando diversos sorventes.

A remoção de cromo hexavalente sobre carvão ativado é resultado de dois mecanismos simultâneos: a adsorção superficial e a redução a CrIII seguida da precipitação na superfície (HUANG, 1978). A remoção de cromo VI depende da concentração de CrVI, da dosagem de carvão ativado e do pH. Em pH 2,0, a espécie dominante de CrVI é HCrO_4^- e à medida que o pH aumenta, outras espécies são mais estáveis, CrO_4^{2-} e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

O mecanismo da remoção de cromo trivalente sobre carvões ativados foi recentemente proposto por LYUBCHICK et al. (2004), que propuseram mecanismos de adsorção física ou simples troca iônica. A quantidade de grupos oxigenados superficiais é determinante da capacidade adsortiva, o que levou à proposição de um mecanismo combinado de troca iônica-complexação superficial, isto é, grupos superficiais fracamente ácidos são passíveis de reações de troca iônica, grupos hidroxila superficiais anfóteros formam complexos de esfera interna com os íons CrIII (LYUBCHIK et al., 2004).

Tabela 3.1 – Capacidade de adsorção de íons cromo utilizando diversos adsorventes e biossorventes a 25°C.

Sorvente	Espécie	Parâmetros de equilíbrio de Langmuir		Parâmetros de equilíbrio de Freundlich		Referência
		b,L/mg	q _m ,mg/g	K _F ,mg/g	n	
Bauxita ativada	CrVI (20°C)	0,276	0,522	0,202	0,249	ERDEM et al., 2004.
Quitosana (pH 4,5)	CrVI		68,3			SPINELLI et al., 2004.
Quitosana (pH 9,0)	CrVI		30,2			SPINELLI et al., 2004.
Vermiculita	CrVI		0,263			SUMATHI et al., 2005.
Serragem	CrVI			1481,7	0,037	SUMATHI et al., 2005.
Casca de arroz	CrVI			56,6	0,639	SUMATHI et al., 2005.
Argila ativada	CrVI	0,082	0,006	0,0451	4,062	BARROS, 2001.
Carvão ativado	CrVI	0,012	0,140	0,0631	3,078	BARROS, 2001.
Carvão shungite	CrVI			0,0003	0,219	BARROS, 2001.
Carvão ativado pulverizado	CrVI	3,52	0,03	0,12	1,28	RAO et al., 2002.
Bagaço de cana	CrVI	17,05	0,0005	0,03	1,12	RAO et al., 2002.
Cinzas de carvão (fly ash)	CrVI	15,58	0,001	0,01	0,96	RAO et al., 2002.
<i>Bacillus thuringiensis</i>	CrVI	7,92 x 10 ⁻³	83,33	0,15	1,68	YASEMIN e ÖZTÜRK, 2004.
<i>Pantoea</i> sp TEM 18	CrVI	0,002	204,1	1,8	0,88	OZDEMIR et al., 2004.
Carvão ativado	CrIII	7,44	1,09	12,03	4,651	LYUBCHIK et al., 2004
Carvão ativado oxidado	CrIII	0,456	0,492	0,575	0,589	LYUBCHIK et al., 2004.
TiO ₂ (pH 2)	CrIII	0,047	5,00			TEL et al., 2004.

A remoção de CrVI e CrIII pode ser alcançada também utilizando trocadores iônicos. Diversos tipos de resinas trocadoras de íons podem ser utilizadas na remoção de CrVI, como: Amberlite IE-120Na, Amberlite IR-67RF, Lewatit MP-500A, enquanto CrIII é eficiente removido utilizando Wofatit KPS ou Amberlite IR-120 (DABROWSKI et al., 2004).

O processo de recuperação de CrIII a partir de efluentes líquidos industriais, conhecidos como IERECHROM (PETRUZZELLI et al., 1995) merecem atenção especial. Utiliza-se no processo uma resina catiônica macroporosa carboxílica (Purolite C-106) que, juntamente com CrIII retêm também traços de outros metais, entre eles, alumínio e ferro. A regeneração da resina é realizada em dois estágios. No primeiro estágio, uma solução alcalina de peróxido de hidrogênio (pH 12) é usada para a dessorção, resultando os íons na forma de ânions cromato e aluminato. O segundo estágio é a purificação do leito para remoção dos íons ferro. A solução remanescente contendo cromatos pode ser reutilizada em processos industriais de galvanoplastia ou em curtumes após a redução dos íons CrVI para CrIII.

Clinoptilolita modificada com HDTMA (cátion hexadeciltrimetilamônio) mostrou-se seletiva para a remoção de CrVI numa ampla faixa de pH (HAGGERTY e BOWMAN, 1994). Zeólitas naturais tratadas com HDTMA são sorventes efetivos para a remoção de compostos orgânicos não polares, cátions inorgânicos e ânions inorgânicos.

Entretanto, os processos de troca iônica exigem o uso de soluções líquidas para regenerar a capacidade de remoção dos íons metálicos, o que geralmente torna o processo de alto custo.

3.1.2 - Remoção de cobre em águas naturais e efluentes industriais

O cobre é um elemento-traço essencial para todos os seres vivos. No homem, ele participa na formação de hemácias e de leucócitos e é componente de muitas enzimas. Em caso de deficiência de cobre, foram observados anemias e distúrbios de crescimento, por outro lado, excesso de cobre pode provocar reações ao homem e ao animal. No homem,

envenenamentos por cobre são raros, uma vez que a ingestão oral provoca vômitos. A inalação de vapores de cobre provoca a febre metálica (BARROS, 2001).

Encontra-se o cobre na natureza nas formas mono e bivalente. Pode também ser encontrado na forma pura, mas geralmente se apresenta como mineral. Os solos contêm em média de 2 a 100 miligramas de cobre por quilo de matéria seca, porém em áreas agrícolas onde se praticam a colheita de lúpulo e uva, esse teor é significativamente maior (até 580 mg/kg), pelo uso contínuo de agentes à base de cobre para a proteção das plantas (MARUYAMA, 1975).

O cobre chega às águas de superfície principalmente através de descartes de efluentes industriais (SCHNEIDER & RUBIO, 1995). A principal aplicação do cobre é na indústria eletrolítica e na produção de ligas que contenham cobre.

Como todos os outros metais, acumula-se nos sedimentos e pode ser re-solubilizado através da formação de complexos. É altamente tóxico para os peixes, sendo esta aumentada na presença de cádmio, zinco ou mercúrio (BARROS, 2001).

O método mais empregado para a remoção de cobre é a precipitação e, geralmente, esta é efetuada com cal ou com soda, já que o carbonato de sódio produz solução turva e exige maior quantidade para ocorrer a precipitação, além da solubilidade deste último ser bem maior. Após a adição do agente precipitante, a precipitação se inicia em pH 5,8 e é máxima em pH 8,5 (CURRY & REYNOLDS, 1983).

Um dos problemas existentes na remoção de cobre é a presença de agentes complexantes como a amônia e o cianeto, que formam complexos bastante estáveis com o cobre, o outro é que o cobre pode ser precipitado como sulfeto, para tal, deve-se evitar o uso de agentes precipitantes contendo sulfetos (BARROS, 2001).

A purificação de efluentes de galvanoplastia contendo em média 55-60 mg/L de Cu^{2+} , 140-150 mg/L de $\text{SO}_4^{=}$ e pH 3,0-3,5, pode ser eficientemente conduzida através da troca iônica (DOBREVSKY et al., 1997).

Diversos adsorventes têm também sido propostos para remover eficientemente íons cobre de soluções aquosas, tais como, fosfato de cálcio calcinado (AKLIL et al., 2004), quitosana (WAN et al., 2004), argilas ativadas (VENGRIS et al., 2001), zeólitas

(Panayotova, 2001), e carvão ativado (BARROS, 2001), além de diversos tipos de biossorventes (DABROWSKI et al., 2004). A Tabela 3.2 resume a capacidade de adsorção de íons Cu^{2+} utilizando diversos sorventes.

Tabela 3.2 – Capacidade de remoção de íons Cu^{2+} utilizando diversos sorventes a 25°C.

Sorvente	Parâmetros de equilíbrio de Langmuir		Parâmetros de equilíbrio de Freundlich		Referência
	b, L/mg	q_m , mg/g	K_F , mg/g	n	
Argila ativada	0,241	0,665	0,235	1,811	BARROS, 2001.
Carvão ativado	0,062	0,203	0,130	8,673	BARROS, 2001.
Carvão shungite	0,012	0,277	0,047	1,661	BARROS, 2001.
Farelo de trigo desidratado (pH 5,0)		51,5			ÖZER et al., 2004.
Greensand	0,538	1,025	0,377	0,364	LEE et al., 2004.
Esferas de quitosana		53,20	13,17	2,285	LI e BAI, 2004.
Turfa		26,06			MA e TOBIN, 2004.
TiO_2			2,213	0,817	KIM et al., 2003.
<i>Sargassum sp</i>	0,067	68,9	34,51	0,11	SILVA et al., 2002.
Cinzas leves (fly ash) (pH 6,0)	22,26	1,351			BAYAT, 2002.
Carvão ativado		45,06			CHOI et al., 2004.

3.1.3 - Remoção de íons zinco de águas naturais e efluentes industriais

O zinco é um elemento-traço essencial e componente de mais de 70 enzimas do organismo humano e tem grande importância na síntese de proteínas, na formação e função de membranas biológicas, bem como para o funcionamento dos órgãos de percepção. O zinco tem efeito positivo na cura de ferimentos. A deficiência de zinco provoca atrasos de desenvolvimento e crescimento, anemia, entre outras coisas. Doses altas de sais de zinco quando ingeridos oralmente, provocam perturbações do trato-intestinal. A toxicidade do zinco para o sistema aquático é muito maior do que para os organismos de sangue quente (PAREY, 1999).

O zinco acumula-se no sedimento, onde cerca de 45 a 60% está no sedimento de forma residual e, portanto, não é acessível para organismos aquáticos, porém, ele pode ser re-solubilizado do sedimento através da formação de complexos.

O zinco é usado principalmente como protetor de corrosão para produtos de ferro e aço, em ligas entre outras aplicações. O zinco chega às águas de superfície devido aos efluentes das indústrias que o empregam como matéria-prima.

O óxido de zinco e o carbonato de zinco são praticamente insolúveis em água, porém, o cloreto de zinco é bastante hidrossolúvel. Encontra-se geralmente na forma bivalente em suas combinações. Apresenta-se em diferentes espécies, quando em solução conforme o pH, ou seja, apresenta-se na forma de Zn(OH)_2 quando o pH está na faixa de 4,0 a 10,0 e Zn(OH)_3^- e/ou Zn(OH)_3^{2-} em pH de 10,0 a 14,0.

Os processos empregados para a remoção de zinco envolvem a precipitação química ou a recuperação (troca iônica ou evaporação). A precipitação do zinco pode ser efetuada com soda ou cal em pH variando entre 7,4 e 8,5. O zinco forma complexos estáveis com cianeto e amônia, devendo-se assim, fazer-se uma remoção destes antes da precipitação (BARROS, 2001).

A remoção de zinco através de processos de troca iônica foi recentemente revisada por DABROWSKI et al. (2004). Existem diversas resinas trocadoras de íons comercialmente disponíveis capazes de remover, e às vezes, seletivamente, este íon metálico, tais como resinas polivinilpiridina funcionalizada com grupos ditizona, Lewatit

OC-1026 e Amberlite IREM-120. Entretanto, os custos relacionados à regeneração das resinas são elevados (DABROWSKI et al., 2004). A Tabela 3.3 resume a capacidade de adsorção de íons Zn^{2+} utilizando diversos adsorventes.

Tabela 3.3 Capacidade de remoção de Zn^{2+} sobre diversos adsorventes a 25°C.

Sorvente	Parâmetros de equilíbrio de Langmuir		Parâmetros de equilíbrio de Freundlich		Referência
	b, L/mg	q_m , mg/g	K_F , mg/g	n	
Argila ativada			0,020	0,856	BARROS, 2001.
Carvão ativado	0,015	0,133	0,140	2,534	BARROS, 2001.
Carvão shungite	0,080	0,210	0,072	3,865	BARROS, 2001.
Fly ash (pH 6,0)	1,396	1,194			BAYAT, 2002.
Carvão ativado		32,47			CHOI et al., 2004.

3.1.4 – Remoção de ferro e manganês

O ferro e o manganês estão presentes naturalmente no solo e nas rochas, sendo o ferro, encontrado com mais frequência que o manganês por ser integrante dos minerais de silicatos das rochas ígneas sob a forma de diversos óxidos como a magnetita, a hematita e a limonita. Ainda encontramos o ferro em minerais sulfurosos e carbonatados como a pirita e a siderita (DI BERNARDO, 1992), enquanto que o manganês, encontra-se nas rochas metamórficas e sedimentares e os dióxidos de manganês, tais como a manganita e a pirolusita, se acumulam nos solos à medida que os constituintes mais solúveis se separem por lixiviação (BENEFIELD *et al.*, 1982).

O ferro solúvel esta associado a bicarbonatos e cloretos (DI BERNARDO, 1992) e é encontrado em algumas águas naturais sob as formas de bicarbonato ferroso, hidróxido férrico e sulfato ferroso.

O bicarbonato e o sulfato encontram-se em solução, produzindo, por dissociação, os íons ferrosos, enquanto que o hidróxido se encontra em suspensão coloidal.

A dissolução do ferro é favorecida pelo dióxido de carbono enquanto que em presença de oxigênio, o ferro se apresenta na forma férrica, ou seja, insolúvel, mesmo quando a concentração de dióxido de carbono é alta. Em pH neutro, meio miligrama por litro de oxigênio é suficiente para precipitar íons ferrosos, por isso, a existência de ferro dissolvido pressupõe baixo teor de oxigênio (BARROS, 2001).

Em alguns casos o ferro e o manganês ocorrem conjuntamente, mas também pode ocorrer do manganês aparecer em águas praticamente livres de ferro.

O hidróxido mangânico, insolúvel, normalmente não se forma em águas naturais, pois a oxidação e precipitação do hidróxido manganoso somente acontece em águas de pH superior a 8,0, o que não é muito comum. Os compostos de manganês não se precipitam tão facilmente em consequência da aeração, sendo um requerido aumento de pH para 9,5 ou 10, aí então surge um precipitado no início de aparência leitosa e depois de cor castanha escura, confundindo-se com o preto (LIMA, 1996).

Geralmente águas subterrâneas com concentração de ferro elevada apresentam-se cristalinas logo após a sua captação, porém após um tempo razoável (fator dependente do pH, ou seja, mais rápida a oxidação quanto maior for o pH) de exposição ao ar, tornam-se inicialmente leitosas e em seguida adquirem cor amarelada (LIMA, 1996).

Segundo KNOCKE *et al.* (1991) os efeitos descritos acima não ocorrerão se a água for rica em matéria orgânica e alguns autores supõem que isso se deve ao fato do ferro estar ligado a moléculas orgânicas. Outra explicação aceita é que tal ocorre porque certas substâncias orgânicas coloidais, como, por exemplo, os ácidos húmicos, inibem a floculação dos íons de ferro contidos na água.

Os valores aceitáveis para o ferro e manganês conjuntamente encontrados em águas não devem passar de 0,3 mg/L. Para o manganês este valor deve estar no máximo em 0,1 mg/L, enquanto que para o ferro este é de 0,3 mg/L (BARROS, 2001).

Sob o ponto de vista sanitário, se estes estiverem nas concentrações normalmente encontradas, não são conhecidos efeitos adversos à saúde. O corpo humano requer valores

nutricionais de ferro na ordem de 1 a 2 mg/L, sempre que a absorção for normal (BATALHA & PARLATORE, 1977).

O tratamento para a remoção de ferro geralmente envolve:

- ⇒ Oxidação através do ar, ozônio ou cloro seguida por filtração;
- ⇒ Precipitação química seguida por filtração;
- ⇒ Troca iônica.

Os óxidos/hidróxidos de ferro precipitados têm ponto de carga zero na faixa de 7,0 a 9,0 (KATSOYIANNIS e ZOUBOULIS, 2002) e nessa faixa de pH estão presentes na forma aniônica monomérica $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$, como pode ser observado no diagrama de especiação de Fe^{3+} (Figura 3.1). Isso significa que, juntamente com a remoção de íons ferro por precipitação, dependendo do pH os óxidos/hidróxidos de ferro precipitados também podem agir como adsorventes de cátions metálicos dissolvidos (KATSOYIANNIS e ZOUBOULIS, 2002).

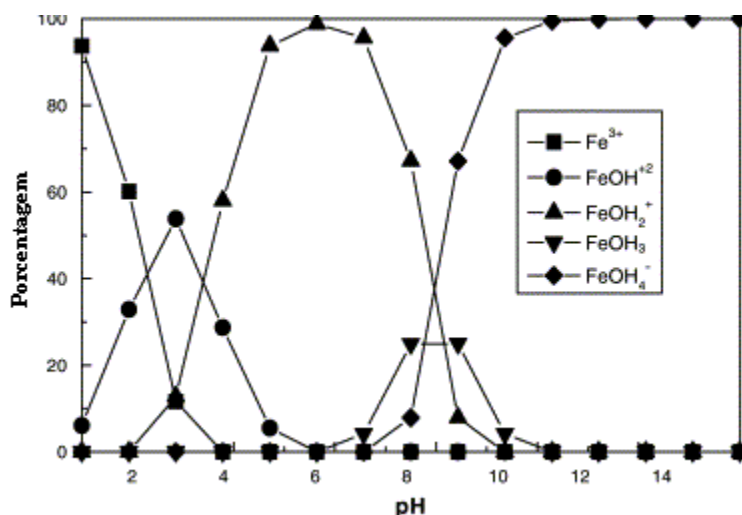


Figura 3.1- Diagrama de especiação de Fe^{3+} (KATSOYIANNIS e ZOUBOULIS, 2002).

A remoção de íons Fe^{2+} e Mn^{2+} utilizando diferentes carvões ativados foi estudada por MOHAN et al. (2001). Os resultados mostraram que a capacidade máxima de adsorção de íons Fe^{2+} para os diferentes carvões testados encontra-se no intervalo de 15 a 45 mg/g,

enquanto a capacidade máxima de remoção de íons Mn^{2+} encontra-se no intervalo de 0,5 a 16 mg/g, dependendo da área superficial do carvão.

O mecanismo de remoção de íons Fe^{2+} sobre carvão ativado e não ativado foi recentemente proposto por MADEIRA et. al., (2004), no qual íons ferro são inicialmente oxidados, onde oxigênio é dissociativamente adsorvido. Os íons Fe^{2+} doam um elétron para o oxigênio adsorvido, que então reage com o íon H_3O^+ , formando grupos hidroxila superficiais. Dois grupos hidroxilas superficiais formam água, deixando oxigênio adsorvido num sítio e um sítio vazio na superfície do carvão. Na etapa 3 (Figura 3.2), após a oxidação, Fe^{3+} pode ser adsorvido na superfície ou precipitado na forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, dependendo do pH da solução (MADEIRA et al., 2004). Este mecanismo implicaria que, em operação de filtração em leito granular, a remoção de ferro ocorre por um mecanismo de adsorção/precipitação entre as partículas, sendo possível remover além dos íons ferro, outros compostos dissolvidos, através da filtração adsortiva.

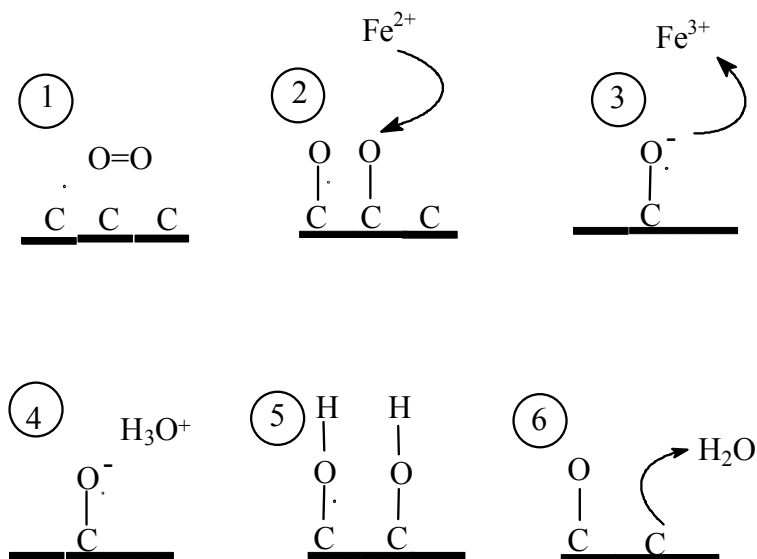


Figura 3.2 – Etapas da reação superficial na oxidação de Fe^{+2} para Fe^{+3} sobre carvão (Madeira et al., 2004).

3.2 – Adsorção

Adsorção é o termo utilizado para descrever a tendência das moléculas da fase fluida aderirem à superfície de um sólido. Esta é considerada uma propriedade fundamental da matéria, ocorrendo forças atrativas entre as moléculas (RUTHVEN, 1997). É uma operação unitária que envolve o contato entre uma fase fluida e uma sólida, originando uma transferência de massa da fase fluida para a superfície do sólido ocorrendo uma tendência de acumulação de uma substância sobre a superfície da outra.

Os sólidos que possuem grandes extensões de área superficial normalmente apresentam alta capacidade adsorviva.

No equilíbrio, o soluto adsorvido tem uma concentração parcial igual àquela existente na fase líquida em contato, portanto, com uma simples modificação na temperatura, concentração ou pressão de operação, o soluto pode ser facilmente removido do sólido (PERUCH, 1997).

Dependendo da força de adsorção, ou seja, da força da ligação com que as moléculas estão sendo adsorvidas, a adsorção pode ser caracterizada por física ou química. Pode-se identificar se uma adsorção é física ou química por valores como os do calor de adsorção, intervalo de temperatura da adsorção, velocidade com que adsorve (embora não seja um método muito preciso) entre outros fatores (CIOLA, 1981).

3.2.1 - Fatores que influenciam na adsorção

Dentre os principais fatores que afetam a capacidade de adsorção e sua cinética citam-se:

- ⇒ Temperatura: quanto menor for a temperatura, maior a quantidade adsorvida;
- ⇒ Área superficial do sólido: quanto maior a área superficial disponível para a adsorção, maior será a quantidade de metal adsorvida;
- ⇒ Concentração inicial: a velocidade de adsorção é proporcional à concentração inicial, uma vez que esta modifica o coeficiente de difusão;

- ⇒ Tamanho das partículas: quanto menor o tamanho das partículas, maior é a área disponível, ou superfície de contato, para a adsorção, resultando em maior adsorção;
- ⇒ Velocidade de agitação: quando a agitação se faz presente, esta faz com que a espessura da camada limite diminua, aumentando assim o coeficiente de transferência de massa (BARROS, 2001).

3.2.2 - Cinética de adsorção sobre sólidos porosos

O mecanismo da adsorção sobre sólidos porosos pode envolver as seguintes etapas:

- i. Difusão das moléculas de adsorbato da solução para a superfície externa do adsorvente, também chamada de camada limite;
- ii. Adsorção das moléculas do adsorbato na superfície externa da partícula através das interações moleculares;
- iii. Difusão das moléculas do adsorbato da superfície externa para o interior da partícula, ou, difusão efetiva;
- iv. Adsorção no interior da partícula.

A velocidade de adsorção pode ser controlada por uma ou mais das etapas descritas (CIOLA, 1981). A primeira etapa de adsorção pode ser afetada pela concentração do adsorbato e pela agitação (SOARES, 1998). Portanto, um aumento da concentração do adsorbato pode acelerar a difusão das moléculas da solução para a superfície do sólido. A capacidade máxima de adsorção é obtida da isoterma de equilíbrio, e então as concentrações de equilíbrio das soluções de concentrações iniciais mais elevadas são maiores no equilíbrio, para a mesma quantidade de sólido.

A segunda etapa da adsorção é dependente da natureza das moléculas do adsorbato e, a terceira é geralmente considerada a etapa determinante, especialmente no caso de adsorventes microporosos (SOARES, 1998).

3.2.3 - Termodinâmica de adsorção

Isotermas de adsorção são curvas de concentração de solutos na fase sólida em função da concentração do soluto na fase fluida obtidas no equilíbrio, a uma determinada temperatura (CIOLA, 1981).

As isotermas de adsorção fornecem informações sobre como o adsorvente efetivamente adsorverá as impurezas presentes e se a purificação desejada poderá ser obtida. Além disso, pode-se ter uma estimativa da quantidade máxima de impurezas que será adsorvida e, ainda, é útil na avaliação econômica do uso de um determinado adsorvente na remoção de um contaminante específico durante o tratamento de águas.

3.2.3.1 - Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é definida para remoção de contaminantes que se restringem a uma monocamada adsorvida, sobre sólidos homogêneos que contenham um número finito de sítios ativos de adsorção (CIOLA, 1981). O modelo é restrito às seguintes hipóteses:

- ⇒ As moléculas adsorvem e aderem na superfície do adsorvente em sítios ativos definidos e localizados;
- ⇒ Cada sítio pode acomodar apenas uma espécie adsorvida satisfazendo a regra da monocamada;
- ⇒ A energia da espécie adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície do adsorvente e não depende de outras espécies em sítios vizinhos (CIOLA, 1981).

Pode-se expressar a quantidade adsorvida em função da concentração na fase fluida em equilíbrio conforme o modelo de Langmuir pela Equação 1.

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (1)$$

Onde:

q_e = quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio.

q_m = capacidade máxima de adsorção, relacionada à cobertura de uma monocamada;

b = constante de equilíbrio de adsorção.

C_e = concentração na fase líquida, no equilíbrio.

As constantes b e q_m são estimadas através da linearização da equação de Langmuir, sendo mais comum o emprego da regressão linear recíproca (Equação 2) onde a distribuição de erros é mais próxima da distribuição de erros verdadeiros (FÁVERE, 1994).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (2)$$

A constante de equilíbrio de Langmuir, K_L pode ser determinada pela equação 3.

$$K_L = q_m b \quad (3)$$

A partir dos valores da constante de equilíbrio K_L obtida a diferentes temperaturas, é possível estimar a entalpia de adsorção, através da Equação 4.

$$K_L = A \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (4)$$

Valores negativos de ΔH indicam que há liberação de calor durante a adsorção (processo exotérmico) e valores positivos, indicam, absorção de calor da vizinhança (processo endotérmico) (BARROS, 2001), salientando ainda, as reações exotérmicas são muito mais freqüentes enquanto que as endotérmicas acontecem raramente.

3.2.3.2 - Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é utilizada para o ajuste de dados experimentais de adsorção de solutos em superfícies sólidas. Originalmente empírica, a equação de Freundlich tem a forma geral da equação 5.

$$q_e = kC_e^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

Onde:

q_e é a quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio;

C_e é a concentração na fase líquida no equilíbrio;

k e n são as constantes de Freundlich.

A grandeza do expoente n representa adsorção favorável quando n está na faixa de 2 a 10 (PERUCH, 1997).

3.2.3.3 - Isoterma de BET

A equação de BET (Brunauer, Emmet e Teller) considera várias camadas (multicamadas) adsorvidas. O modelo de BET obedece às restrições descritas a seguir:

- ⇒ A adsorção ocorre em várias camadas independentes e imóveis;
- ⇒ O equilíbrio é alcançado para cada camada;
- ⇒ Além da primeira camada, a adsorção é aproximadamente igual à condensação, no caso da adsorção em fase gasosa, ou precipitação, no caso da adsorção em fase líquida (PERUCH, 1997).

A isoterma de BET na forma linearizada é representada pela equação 6:

$$\frac{C}{(C_s - C) \left\langle \frac{x}{M} \right\rangle} = \left\langle \frac{1}{Bq} \right\rangle + \left\langle \frac{B-1}{Bq} \right\rangle \left\langle \frac{C}{C_s} \right\rangle \quad (6)$$

Onde:

x/M = quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente (mg/g);

C = concentração do soluto remanescente na solução no equilíbrio (mg/L);

C_s = concentração de saturação do soluto (mg/L);

q = quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente formando uma monocamada completa na superfície (mg/L);

B = constante expressiva da energia de interação com a superfície.

Valores negativos das constantes de BET e Langmuir não têm sentido fisicamente. Indicam que estes modelos não se ajustam para explicar o processo de adsorção, ou seja, não seguem as hipóteses consideradas no modelo (BARROS, 2001).

3.3 – Adsorventes

Os sólidos adsorventes devem ter características químicas, físicas e superficiais boas, resistência mecânica e ainda oferecer pequena perda de carga quando utilizados em colunas de leito fixo. Além disso, os adsorventes são seletivos quanto à capacidade de adsorverem solutos específicos (FOUST, 1983), e ainda, deve-se levar em consideração o tipo e a concentração do contaminante, destino final da água tratada entre outros fatores técnicos, econômicos e ambientais (BARROS, 2001).

Dentre os fatores que influenciam na escolha dos adsorventes, estão: ponto de carga zero, presença de grupos superficiais, porosidade, área específica, quantidade de macro, meso e microporos, que definem a capacidade adsortiva do sólido para determinado contaminante.

Estudos realizados por BLEAM e McBRIDE (1985), concluem que o ponto de carga zero (PCZ) é de fundamental importância na remoção de metais em águas e que a adsorção varia com a cristalinidade da superfície do sólido.

A quantidade e a natureza de grupos funcionais superficiais de determinado material é afetada pelo método de preparação (LEON e RADOVIC, 1997). Resultados obtidos por

diferentes autores indicam estar presente como grupos superficiais em carvões ativados, os grupos lactona, ácidos carboxílicos, fenólicos, e éteres.

A porosidade e a área específica são comumente determinadas a partir do equilíbrio de adsorção de um gás ou vapor em condições isotérmicas. Da isoterma de adsorção/dessorção deste gás ou vapor, é possível determinar também a distribuição e o tamanho dos mesoporos pela da histerese. Outra técnica utilizada para a medição de macroporos e mesoporos através de um porosímetro de mercúrio (BARROS, 2001).

Em países em desenvolvimento há uma grande necessidade de se utilizar materiais de baixo custo nos processos de remoção dos contaminantes das águas. A busca de materiais alternativos para serem usados como adsorventes tem motivado diversos pesquisadores que objetivam melhorar as condições ambientais com um custo menor.

3.3.1 - Carvão ativado

Carvões ativados são materiais carbonáceos porosos que apresentam uma forma microcristalina, não grafítica, que sofreram um processamento para aumentar a porosidade interna. Uma vez ativado, o carvão apresenta uma porosidade interna comparável a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores e assim sucessivamente. Esta porosidade é classificada segundo o tamanho em macro, meso e microporosidade (CLAUDINO, 2003). Todos os carvões ativados contêm micro, meso e macroporos em sua estrutura, mas a proporção relativa varia consideravelmente de acordo com o precursor e processo de fabricação utilizado (CLAUDINO, 2003). Estes materiais são adsorventes únicos e versáteis devido à alta porosidade desenvolvida, área superficial elevada e variável química superficial (CASTILLA, 2004).

Carvão ativado é o nome comercial de um grupo de carvões que se caracterizam por ter uma estrutura porosa e uma superfície interna elevada. Na maioria dos casos se preparam por tratamento com gases oxidantes de precursores carbonizados ou por

carbonização de materiais carbonosos misturados com produtos químicos desidratantes nas condições adequadas para desenvolver porosidade (RODRIGUES-REINOSO, 2004).

A preparação do carvão ativado pode ser feita de materiais naturais carbonáceos tais como a madeira, carvão mineral, casca de nozes por processos térmicos envolvendo desidratação e carbonização, seguido por aplicação por vapor quente (CLAUDINO, 2003).

Carvões ativados são usados para adsorção em fase gasosa ou líquida devido a ter uma área superficial interna o qual é o resultado do processo de ativação (RODRIGUES-REINOSO, 2004).

Os carvões ativados, granulares ou na forma de pó, têm sido largamente usados como adsorventes nas plantas de tratamento de água para remover gosto e odor. O carvão ativado granular se considera como o melhor adsorvente para a eliminação de compostos tais como os subprodutos derivados da desinfecção, geralmente clorados, que incluem os trihalometanos e outros compostos clorados, compostos aromáticos e poliaromáticos, pesticidas, herbicidas, detergentes e matéria orgânica natural que é a causadora da cor, odor e sabor de muitas das águas naturais (CASTILLA, 2004).

3.3.2 - Materiais comercialmente disponíveis para a remoção de íons ferro em água potável

A Tabela 3.4 lista alguns dos produtos comercialmente disponíveis para o tratamento de águas contendo íons ferro e manganês. Em geral, a remoção desses íons é alcançada através de um mecanismo catalítico de oxidação de Fe^{2+} , seguido por precipitação na forma de óxidos/hidróxidos de Fe^{3+} e retenção física no meio filtrante granular.

Tabela 3.4 – Produtos comercialmente disponíveis para a remoção de íons ferro e manganês em águas.

	Fabricante Fornecedor	Composição	Regeneração	Referência
Greensand	Vários	Areia recoberta com óxidos de manganês	Retrolavagem com KMnO_4	VIRARAGHAVAN et al., 1999.
BIRM®	Clack Corporation, EUA	Dióxido de manganês	Retrolavagem	CLACK CORPORATION, 2004.
Controllmaster MF574®	Controllmaster, Brasil	Zeólitas naturais e sintéticos	Retrolavagem	CONTROLLMASTER, 2004.
Catalox®	Aquacorp, Brasil	MnO_2 (80%)	Retrolavagem com cloro	VEIGA, 2004.
GEH®	Wasserchemie GmbH & Co, Alemanha	Hidróxido férrico granular	Retrolavagem	WASSERCHEMIE, 2004.
CARBOTRAT AP®	Carbonífera Criciúma, Brasil	Carvão mineral	Retrolavagem	MADEIRA et al., 2004.

A capacidade de remoção de ferro e manganês dos materiais listados na Tabela 3.4 é mostrada na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Capacidade de remoção de íons ferro e manganês de produtos comercialmente disponíveis (VEIGA, 2004).

Produto	Capacidade de remoção de Fe, mg/L	Capacidade de remoção de Mn, mg/L	Limites de remoção, mg/L [Fe, Mn]	Faixa ótima de pH
Purolite Mn Greensand	1400	700		6.5 – 8.5
Mn Greensand	566	32	10, 10	6.2 – 8.5
Birm®	20	237	10, -	
Controllmaster Zeolito Fe/Mn	-	pequena	-	6.5 - 9
Catalox®	-	1300 - 3100	>10 , >5	6 - 9

3.3.3 - Iron oxide coated sand – IOCS

IOCS é um produto à base de areia recoberta com óxidos de ferro e utilizado na remoção de muitos íons metálicos. O uso de IOCS é uma alternativa viável, uma vez que seu custo de obtenção é baixo, não é um composto tóxico e pode ser preparado de diversas maneiras, podendo-se inclusive variar a areia por outro tipo de suporte (HANSEN *et al.*, 2001).

A metodologia de preparação do IOCS tem sido objetivo de estudo de vários pesquisadores. As metodologias são inúmeras, mas consistem basicamente em selecionar a areia, precipitar o ferro sobre a mesma e por último, obter uma boa fixação desta cobertura de óxido de ferro hidratado sobre a areia, ou seja, obter grânulos estáveis. A fixação da cobertura de óxido de ferro depende do pH de neutralização, da quantidade de óxido de ferro (que determina a espessura da camada), da temperatura e tempo do tratamento térmico para fixação do óxido de ferro sobre a areia (BENJAMIN, 1992).

Ainda, têm se difundido diversas pesquisas com o intuito de precipitar, em diferentes suportes, outros tipos óxidos como o de manganês e de alumínio, por exemplo, sendo assim, nos últimos tempos a remoção de íons metálicos em águas naturais com óxidos, tem sido objetivo de muitos pesquisadores.

Além de remover íons metálicos dissolvidos, IOCS seria também adequado na remoção de compostos orgânicos. CHANG e BENJAMIN (1997) desenvolveram um material granular constituído por areia recoberta com óxidos de ferro, denominado IOCM (iron-oxide coated media) e reportaram que a adsorção da matéria orgânica natural (NOM) dependia diretamente da quantidade de ferro retida na superfície do suporte, e que, em geral aumentava com a diminuição do pH da solução e com o tempo de contato no leito entre outros fatores.

Outras metodologias de preparação de IOCS foram mais recentemente propostas. VAISHYA (2003) preparou uns materiais granulares, consistindo de uma cobertura de sulfato de bário e ferro em areia, ou seja, sulfato modificado (SMIOCS), útil para a remoção de arsênio. Os estudos foram conduzidos a diferentes pH's, onde constatou-se que os dados de adsorção satisfaziam a ambos os modelos de isoterma (Langmuir e Freundlich) e ainda, que a melhor faixa de pH para a remoção de As(III), elemento estudado, foi de 7,0 a 9,0.

A remoção de arsênio também foi foco do estudo de THIRUNAVUKKARASU *et al.* (2002), que utilizaram três diferentes produtos, e entre eles IOCS. Neste estudo verificou-se que o uso do IOCS foi inferior apenas quando comparados às resinas de troca iônica.

KATSOYANIS e ZOUBOLIS (2002) relataram em estudos feitos para a remoção de As (III) e As(V) de águas, que materiais poliméricos quando revestidos com óxido de ferro conferem maior capacidade de adsorção de poluente, ou seja, quanto maior a quantidade de óxido de ferro maior a capacidade de adsorção, fato este, também concluído por BENJAMIN *et al* (1996), quando estudaram a remoção de metais em IOCS.

Sob o ponto de vista de MOLLER & MIKKELSEN (2002), a adsorção em IOCS é uma metodologia muito promissora na remoção de traços de metais pesados em águas. A remoção dos metais chumbo, cobre e zinco sobre IOCS é elevada e, em geral, óxidos de

ferro na forma de goetita (pH de precipitação 11,5) mostrou-se pelo menos duas vezes melhor do que a ferridrita (pH de precipitação 9,5) na remoção de zinco e cobre.

Segundo STAHL e JAMES (1991), a capacidade de trocar cátions da goetita ou hematita aumenta se o pH da água estiver entre 4,0 e 7,6. CHOO e KANG (2003), compararam a eficiência de compósitos de óxido de ferro (goetita, ferridrita e hematita) para a remoção de matéria orgânica residual. Em testes conduzidos em pH igual a 7,0, comprovou-se que existe uma relação entre a quantidade de óxido de ferro no adsorvente e a quantidade de contaminante removida para os três compósitos, porém, a ferridrita apresentou melhores resultados.

LAI e CHEN (2000) investigaram a remoção dos íons metálicos, cobre e chumbo, e a remoção de matéria orgânica natural (NOM) em IOCS, através de experimentos realizados em coluna e em batelada. Segundo os autores, o cobre e o chumbo juntamente com o ácido húmico podem seguir três hipóteses distintas, ou seja, a primeira delas é que o ácido húmico pode inibir a adsorção de cobre e chumbo formando complexos não adsorvíveis; outra hipótese é que o ácido húmico pode competir com os metais pelo sítio ativo, e por fim, este, na melhor das hipóteses, pode promover a adsorção perante a formação de um complexo metal-ligante na superfície do IOCS. Os autores comprovaram que a adsorção de cobre e chumbo em concentrações de 6,4 e 20,7 mg/L, respectivamente, aumentou consideravelmente na presença de ácido húmico.

LO e CHEN (2002) estudaram a remoção de Se(IV) e Se(VI) em IOCS, enfocando dois principais parâmetros durante a preparação dos adsorventes: o pH de precipitação e temperatura de secagem. Em testes realizados, comprovaram que a temperatura mais alta, dentre as estudadas, foi a melhor, e ainda, constataram que IOCS produzidos a baixos pH's mostraram maior resistividade a soluções ácidas e alcalinas, apresentando ainda maior eficiência na remoção de Se(IV) e Se(VI).

WINCHESTER *et al.* (1999) desenvolveram um adsorvente à base de diatomita calcinada com uma proporção de cerca de 5 a 30% do seu peso em íons férricos e utilizaram para a remoção de arsênio de águas contaminadas.

AYOUB (2001), estudou a remoção de fosfato em águas naturais, utilizando compósitos de óxidos/hidróxidos de ferro e alumínio e areia. Neste estudo, o autor

constatou que o ferro e o alumínio (hydr)oxides foram bastante eficiente na remoção de fosfatos, quando em concentrações baixas, podendo atingir valores superiores à 90% de remoção.

Óxidos de ferro impregnados em carvão ativados granulares (GAC) foi objeto de estudo de REED *et al.* (2000), para a remoção de As(III), As(V), Pb^{2+} e Hg^{2+} . Constatou-se que a área superficial do Fe-GAC diminui em relação ao GAC, porém não influencia na adsorção dos metais pela grande afinidade dos mesmos, mostrando eficácia principalmente na remoção de metais aniônicos. Também se observou uma elevação no ponto de carga zero (PCZ), assim como a porcentagem de ferro, as cinzas e a densidade aparente.

OLIVEIRA *et al.* (2002) também concentrou seu objetivo no estudo da efetividade da remoção de metais em Fe-GAC. A remoção de compostos orgânicos foi bem sucedida, e ainda enfatiza que o fato de ocorrer à presença de óxido de ferro impregnado em GAC não interfere significativamente na adsorção dos mesmos, atribuindo assim à menor adsorção de Fe-GAC, à diminuição da área superficial do GAC causada pela impregnação.

HU *et al.* (2004) estudaram a remoção do íon manganês em areia recoberta por óxido de manganês (Manganese Coated Sand) e observaram que a máxima remoção de Mn^{+2} se dá em pH próximo a 5,0 e que a área superficial do adsorvente aumentou significativamente após a reação com Mn^{+2} . Este fato também foi descrito por THOMSOM *et al.* (1998), ou seja, o Mn^{+2} é adsorvido na cobertura MnO_x oxidando-se para MnO_x , que continua o ciclo de adsorção. KNOCKE *et al.* (1988) investigaram a remoção de manganês em um filtro de areia, mostrando que esta, aumentava proporcionalmente ao pH e à concentração de MnO_x .

3.4 -Filtração adsortiva

Segundo Benjamin *et al.* (1996) quando se realiza filtração lenta utilizando-se areia como suporte, ocorre o crescimento de microrganismos com a passagem contínua de água a ser tratada. Um dos inconvenientes, além da perda de carga no filtro, se dá pelo fato de que esta água deverá passar por um tratamento químico de desinfecção. A reação da desinfecção com a matéria orgânica natural gerará trihalometanos que representam riscos potenciais à saúde, e para solucionar esses problemas, o autor procurou aliar técnicas de adsorção viabilizando a deposição de óxido de ferro em areia com o intuito de filtrar materiais particulados com maior eficiência.

Quando sais de ferro são adicionados a águas com pH ligeiramente alcalino formam-se precipitados de ferro, de óxidos e hidróxidos de ferro, que têm como característica a adsorção de alguns tipos de íons metálicos em solução conseguindo-se também, um aumento no ponto de carga zero, na área superficial da areia e ainda promove a adsorção dos íons metálicos que estão em solução (BENJAMIN *et al.*, 1996).

Segundo KATSOYIANNIS e ZOUBOULIS (2002), o método de tratamento por filtração adsortiva é baseado em dois estágios de operação. Primeiramente, o leito ou suporte é modificado, ou seja, adere-se ao mesmo uma cobertura de óxidos ou hidróxidos de íons metálicos e posteriormente o efluente é passado através do leito para que ocorra contato entre os mesmos permitindo uma filtração adsortiva. Tecnologias que unam o processo comum de filtração concomitantemente à adsorção, são chamadas de filtração adsortiva. A filtração adsortiva tem as vantagens da filtração (remoção de sólidos suspensos, turbidez etc) e também as vantagens da adsorção (remoção de sólidos dissolvidos como traços de metais e matéria orgânica residual).

3.5 - Co-precipitação

Quando a água que contém ferro passa continuamente através de uma camada de areia, um filme catalítico FeIII-O-FeII é formado na superfície da partícula de areia. Este filme catalítico afeta ativamente a oxidação e precipitação do ferro contido na água e este filme é continuamente renovado perante a constante transformação de óxido de ferro. Sob o ponto de vista de THOMSON *et al.* (1998), FeO_x é formado na superfície do suporte durante a filtração com Fe⁺². Portanto, haverá a possibilidade de ocorrer a remoção do contaminante perante a reação de co-precipitação.

O primeiro passo para ocorrer a co-precipitação, envolve a adsorção do poluente na superfície do óxido metálico. Posteriormente ocorrerá a precipitação de FeO_x que será incorporada como constituinte da fase mineral. Alternativamente, as precipitações posteriores serão chamadas de co-precipitação formando uma solução sólida na estrutura do adsorvente. O fenômeno de co-precipitação é quase sempre atribuído a um equilíbrio parcial, ou metaestável, ou ainda por nenhum equilíbrio, o que a torna irreversível.

A co-precipitação perante a adsorção em FeO_x é difícil de se distinguir pelo fato do contínuo crescimento de FeO_x na superfície do suporte e a conseqüente incorporação dos contaminantes no precipitado.

3.6 – Modelagem matemática da filtração adsortiva em leito fixo

A literatura não apresenta modelos matemáticos específicos para a filtração adsortiva, pois envolve a contínua precipitação de íons ferro sobre um suporte sólido que modifica, continuamente, as características adsortivas no meio granular. A adsorção e precipitação dos íons na superfície do meio granular são os dois mecanismos de retenção dos íons em solução.

Um modelo matemático foi recentemente proposto por NICOLAUS *et al.* (2003) para descrever a dinâmica da remoção de íons metálicos através de mecanismos de

adsorção e precipitação. O modelo assume que a adsorção é instantânea e atinge o equilíbrio de adsorção num tempo menor que o tempo de detenção hidráulica na coluna. A precipitação dos íons e co-precipitação na solução e a precipitação na superfície do sólido granular são processos muito lentos, e considera-se que a velocidade de precipitação obedece a um modelo cinético de primeira ordem. O modelo considera ainda escoamento unidirecional, com dispersão axial.

A equação de conservação de massa na coluna de leito fixo é dada pela equação 7.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -u_x \frac{\partial C}{\partial x} + D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial S}{\partial t} \frac{\rho_s(1-n)}{n} - kC \quad (7)$$

Onde:

C = concentração do metal em solução, ML^{-3} ;

S = quantidade adsorvida MM^{-1} ; ($S=K_d.C$)

ρ_s = densidade das partículas, ML^{-3} ;

n = porosidade efetiva, adimensional;

k = constante de velocidade de primeira ordem, T^{-1} ;

D_x = coeficiente de dispersão na região x , L^2T^{-1} ; ($D_x=\alpha.u_x$)

u_x = velocidade da água, LT^{-1} ;

α = dispersividade, L .

A equação 7 é resolvida com as condições de contorno dadas nas equações 8 a 10.

$$C(0, t) = C_o, \text{ para } t > 0 \quad (8)$$

$$C(x, 0) = 0, \text{ para } x \geq 0 \quad (9)$$

$$\partial C / \partial x = 0, \text{ para } x = \infty \quad (10)$$

A solução da equação 7, utilizando as condições de contorno (equações 8-10), resulta na equação 11.

$$C = \frac{Co}{2} \exp \frac{(Ux - V)X}{2Dx} \operatorname{erfc} \left[\frac{RX - Vt}{2\sqrt{DxRt}} \right] + \frac{Co}{2} \exp \frac{(Ux + V)X}{2Dx} \operatorname{erfc} \left[\frac{RX + Vt}{2\sqrt{DxRt}} \right] \quad (11)$$

Onde:

Co = concentração inicial do metal em solução, ML^{-1} ;

R = fator de atraso, adimensional.

$$R = 1 + \frac{Kd\rho s(1 - n)}{n} \quad (12)$$

$$V = ux(1 + 4kDx/u^2x)^{1/2} \quad (13)$$

A dispersividade no leito fixo é avaliada conforme a equação empírica 14 (NICOLAUS et al., 2003).

$$\alpha = 0,0175 L^{1,46} \quad (14)$$

Onde:

α = dispersividade dinâmica longitudinal aparente, m;

L = distância axial, m.

4 - PARTE EXPERIMENTAL

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Energia e Meio Ambiente - LEMA - no Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC e no Laboratório da Divisão Química da Carbonífera Criciúma S.A.

4.1 - Materiais

4.1.1 - Soluções sintéticas

Foram utilizadas soluções sintéticas preparadas com reagentes de pureza analítica: ZnSO_4 , CuSO_4 , MnSO_4 , FeSO_4 , CrCl_3 e K_2CrO_4 . A determinação da concentração de íons metálicos dissolvidos foi realizada através de métodos colorimétricos, de acordo com metodologia padrão (AWWA, 1995), utilizando kits de reagentes HACH para zinco, cobre, cromo III e cromo VI e ALFAKIT, para ferro e manganês. Utilizou-se um espectrofotômetro HACH DR-2000 e UV1650C – Shimadzu para determinação da concentração de íons metálicos a partir de curvas de calibração obtidas com soluções de íons metálicos.

4.1.2 – Adsorventes

Foram utilizados, o compósito, CARBOTRAT Premium e o carvão CARBOTRAT AP®, ambos fornecidos pela Carbonífera Criciúma S.A.

A caracterização química desses adsorventes é mostrada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Caracterização Físico-Química dos adsorventes*

	Unidade	CARBOTRAT Premium (compósito)	CARBOTRAT AP®
Solubilidade em HCl	% em massa	2,81	1,30
Solubilidade em NaOH	% em massa	0,57	1,50
Massa específica real	g/cm ³	1,86	1,51
Massa específica aparente	g/cm ³	1,03	0,95
Umidade	% em massa	1,45	1,50
Tamanho efetivo	mm	0,80	0,85
Coefficiente de uniformidade	-	1,65	1,45
Carvão Livre	% em massa	71,7	75,0
Acidez total	MEq.gr/m ²	3,37	2,00
Basicidade total	MEq.gr/m ²	9,85	12,60

**Fornecido pelo fabricante*

4.1.2.1 - Caracterização dos adsorventes

4.1.2.1.1 - Microscopia de Varredura Eletrônica

O uso desta técnica vem se tornando mais freqüente por fornecer informações de detalhe, com aumentos de até 300.000 vezes. A imagem eletrônica de varredura é formada pela incidência de um feixe de elétrons no mineral, sob condições de vácuo. As imagens BSE (*backscattering electrons*), retroespalhadas, são representadas em tons de cinza, onde os tons claros correspondem às porções constituídas por elementos com Z (número

atômico) médio relativamente maior do que aquelas com tons mais escuros (DUARTE *et al.*, 2003).

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada no Laboratório de Materiais (LABMAT) do Departamento de Engenharia Mecânica, da Universidade Federal de Santa Catarina, num microscopia JEOL JSM 6301F. A análise de morfologia e mapeamento da composição elementar foi utilizada para analisar a composição do sólido.

4.1.2.1.2 - Difração de Raios-X

Esta técnica pode ser tratada como sendo a difração, uma “reflexão” dos planos na rede cristalina. Através dos métodos cristalográficos podemos determinar como a estrutura molecular está arranjada. Além disso, outras informações importantes podem ser obtidas, como por exemplo, ângulos e distâncias dentro da estrutura cristalina, bem como, distâncias um pouco mais longas, como as distâncias de Van Der Waals entre átomos de diferentes moléculas ou ainda podemos estudar as ligações de hidrogênio, forças inter e intramoleculares.

A análise por difração de raios-X do compósito foi realizada no Laboratório de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC. O compósito foi previamente seco a 110°C e moído até partículas menor que 200 *mesh*.

4.1.2.1.4 - Caracterização Textural

A determinação da área específica foi realizada através do tratamento matemático dos dados de adsorção de N₂ a 77K, obtidos num adsorptômetro Autosorb 1C (Quantachrome, EUA). A análise foi realizada no Laboratório do Departamento de Engenharia Química da UFSC. A amostra foi previamente seca a 110°C e a degaseificação foi realizada nesta temperatura, por 3 horas.

4.1.2.1.5 - Microscopia Ótica

A microscopia ótica dos adsorventes foi realizada no Laboratório de Materiais, do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC.

4.2 - Métodos

4.2.1 - Isoterma de adsorção em batelada

Os adsorventes eram previamente secos em estufa, BIOMATIC, à 110°C por um período de 3 horas. Depois de resfriadas as amostras foram pesadas e colocadas em frascos Erlenmeyer de 250 mL.

Em seguida, eram adicionados 100 mL de solução aquosa contendo o íon que se desejava remover em concentrações conhecidas variando entre 2 e 25 mg/L.

Os frascos foram hermeticamente fechados para evitar contaminação da amostra e evaporação, e então colocado em *shaker*, ÉTICA, sob temperatura de 25°C e agitação suficiente para promover e/ou acelerar a adsorção. O pH era medido em um pHmetro digital da marca QUIMIS.

Após um período de contato de 24 horas, no qual o equilíbrio de adsorção era alcançado (MADEIRA et al., 2004), a concentração remanescente dos íons metálicos em solução era determinada.

A quantidade de íons metálicos adsorvidos era determinada através do balanço de massa (equação 4.1).

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{W} \quad (4.1)$$

Onde C_0 é a concentração inicial na fase líquida, q_e é a concentração de íons metálicos adsorvidos na fase sólida no equilíbrio, C_e é a concentração ao final do tempo de contato pré-estabelecido, V é o volume da solução e W é a massa de adsorvente em cada frasco.

4.2.2 - Adsorção em leito fixo

As curvas de ruptura na adsorção em coluna foram obtidas até que todo o leito fixo de carvão fosse saturado pelos íons da solução.

A coluna de vidro de 3,5 cm de diâmetro foi preenchida com o sólido cuja massa era conhecida. Em todos os casos ajustava-se a vazão de solução a percolar no leito de modo que o tempo de residência estivesse entre dois e três minutos (MADEIRA et al., 2004). A porosidade do leito foi determinada experimentalmente e é igual a 0,53 e 0,51, para os adsorventes CARBOTRAT Premium e CARBOTRAT AP® respectivamente.

O efluente sintético era bombeado de um reservatório por uma bomba peristáltica da marca MASTERFLEX com fluxo ascendente tendo-se o cuidado para evitar a fluidização do leito. O nível de solução foi mantido constante para que a vazão da entrada se igualasse à da saída. As vazões de operação variaram a cada corrida de maneira constante, porém, diferentes para cada metal com valores calculados com o objetivo de manter o tempo de residência do efluente na coluna de leito fixo, como comentado anteriormente. As amostras foram coletadas manualmente em determinados intervalos de tempo que variaram progressivamente até que ocorresse a ruptura.

A Figura 4.1 mostra a representação esquemática do sistema experimental

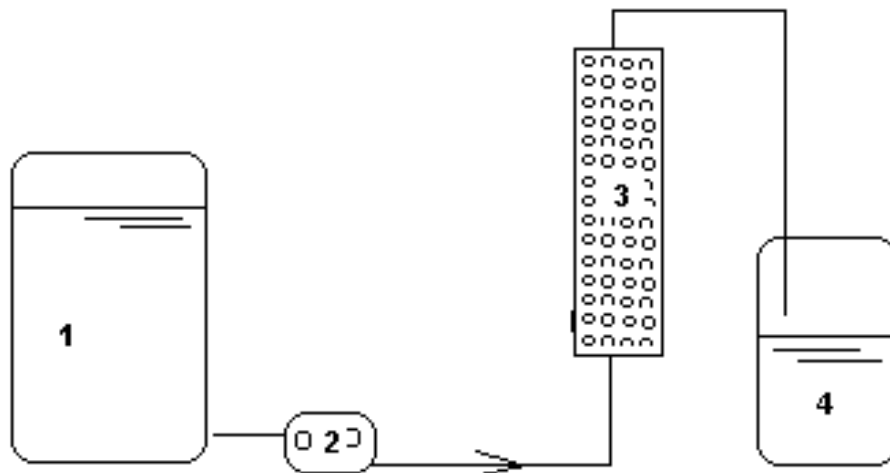


Figura 4.1 – Esquema do sistema experimental para avaliação da adsorção de íons metálicos em coluna de leito fixo. 1. Reservatório de armazenamento de solução inicial; 2. Bomba peristáltica; 3. Coluna de leito fixo; 4. Reservatório.

4.2.3 - Análise da concentração de íons metálicos

4.2.3.1 – Zinco

Foi utilizado o método colorimétrico para determinação da concentração de zinco em solução aquosa (AWWA, 1995). O método baseia-se no fato de que íons zinco podem ser complexados com cianeto. A adição de ciclohexanona causa a liberação seletiva de íons zinco que então reage com 2 –carboxi-2’-hidroxi-5 sulfoformazil benzeno, que é utilizado como indicador. A concentração de zinco é proporcional à cor azul resultante e, através de uma curva de calibração, é possível conhecer a concentração de íons zinco.

4.2.3.2 – Cobre

Foi utilizado o método colorimétrico para a determinação da concentração de íons cobre em solução aquosa (AWWA, 1995). Íons cobre reagem com um sal de ácido bicinconínico para formar um complexo colorido em quantidade proporcional à concentração de íons cobre.

4.2.3.3 - Cromo hexavalente

Cromo hexavalente foi determinado através do método 1,5 difenilcarbazida (AWWA, 1995), que reage com CrVI em meio tamponado para produzir um complexo colorido.

4.2.3.4 - Cromo total

A determinação da concentração de cromo total presente em fase aquosa foi determinada através do método colorimétrico (AWWA, 1995) no qual CrIII é oxidado pelo íon hipobromito em meio alcalino para formar CrVI. Em seguida a amostra é acidificada e então a concentração de CrVI é determinada pelo método 1,5 difenilcarbazida descrito na seção 4.2.3.3.

4.2.3.5 - Ferro

A determinação da concentração de ferro total foi realizada através do método 1,10 fenantrolina (AWWA, 1995).

4.2.3.6 – Manganês

A determinação da concentração de manganês em solução aquosa foi determinada de acordo com o método PAN (AWWA, 1995). Ácido ascórbico é utilizado inicialmente para reduzir formas oxidadas de manganês e em seguida é adicionado um cianeto alcalino. O indicador PAN é então adicionado, que se combina com Mn^{2+} para formar um complexo colorido.

5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

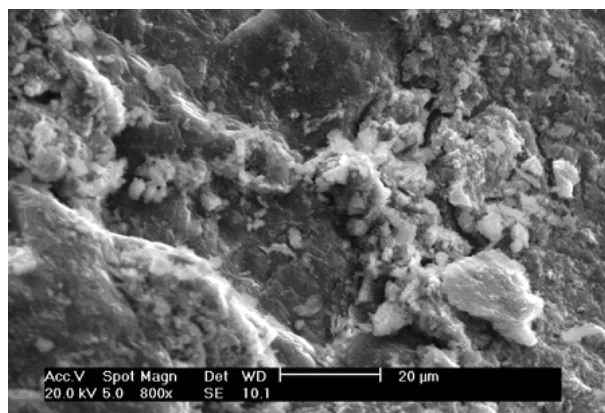
5.1 – Caracterização

5.1.1 - Microscopia de Varredura Eletrônica

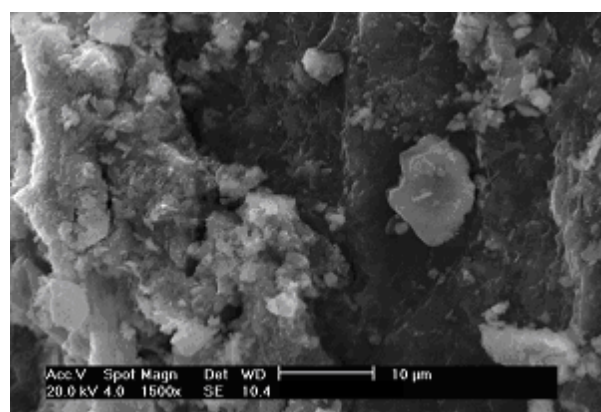
A Figura 5.1 mostra a microscopia de varredura eletrônica do compósito (Carbotrat Premium). A superfície é irregular e apresenta regiões com elevada concentração de ferro e alumínio, como mostrado na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Análise química do compósito (Carbotrat Premium) determinada por EDAX.

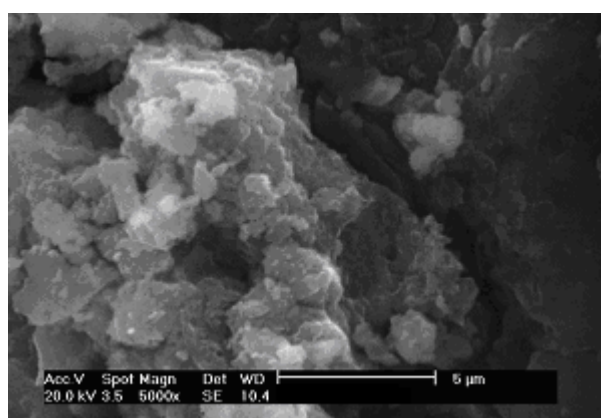
Elemento	% em peso	
	<i>Região I</i>	<i>Região II</i>
C	31,25	-
Mg	-	1,07
O	17,89	18,15
Na	4,81	10,25
Al	8,25	7,80
Si	7,41	4,06
S	4,89	9,00
Cl	1,53	4,39
K	0,93	0,75
Ca	1,44	2,04
Fe	21,04	42,47
Ti	0,54	-



(a)



(b)



(c)

Figura 5.1 - Microscopia de varredura eletrônica do compósito (0,84% de Fe_2O_3): a) ampliação 800x; b) ampliação 1500x; c) ampliação 5000x de agregados superficiais.

5.1.2 - Difração de Raios-X

O difratograma de raios-X do compósito é mostrado na Figura 5.2. No compósito, não foram observados os picos típicos de óxidos de ferro (Figura 5.3), provavelmente devido à pequena quantidade de óxidos de ferro depositada sobre o suporte.

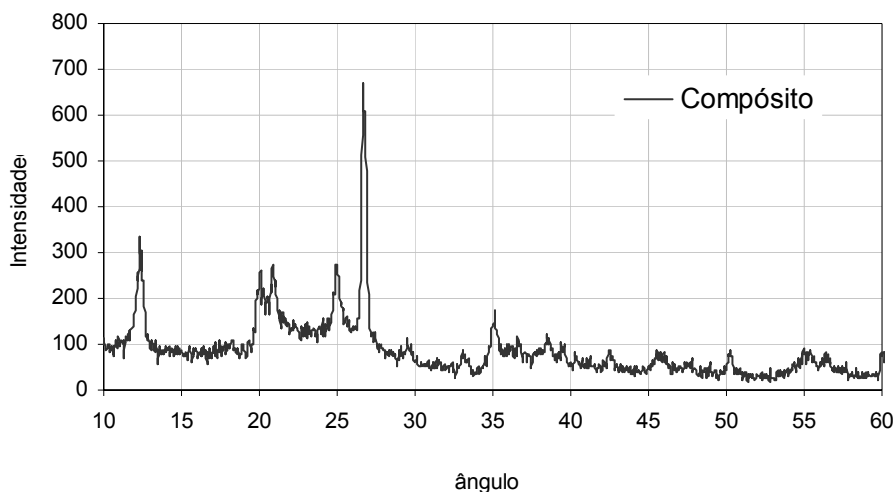


Figura 5.2 – Difratograma de Raios-X do compósito (0,84% Fe_2O_3).

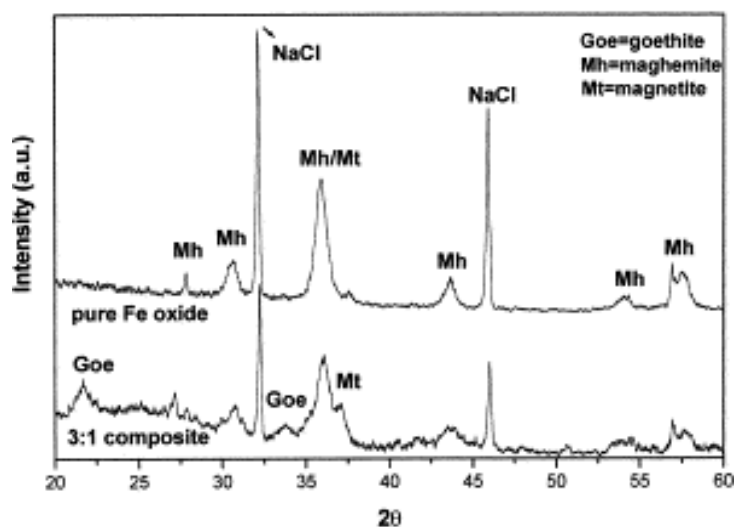


Figura 5.3 - Difratograma típicos de Raios-X de óxidos de ferro (Goe=goetita; Mh=magmite; Mt=magnetita) (Cornell e Schwertmann, 2003).

5.1.3 - Caracterização Textural

A isoterma de adsorção de N_2 a 77K sobre o compósito é mostrada na Figura 5.4. A forma da isoterma é típica de sólidos com baixa microporosidade e mesoporosidade. A baixos valores da pressão relativa, P/P_0 , que se caracteriza pelo preenchimento de microporos, o volume de gás adsorvido é pequeno, indicando pequeno volume de microporos.

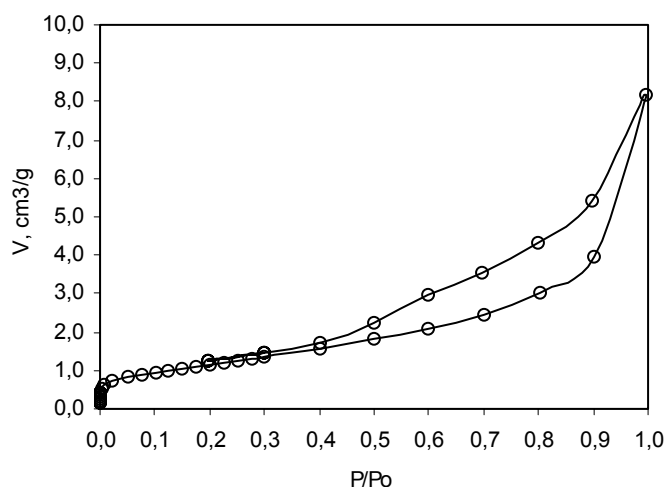


Figura 5.4 - Isoterma de adsorção de N_2 a 77 K sobre o compósito.

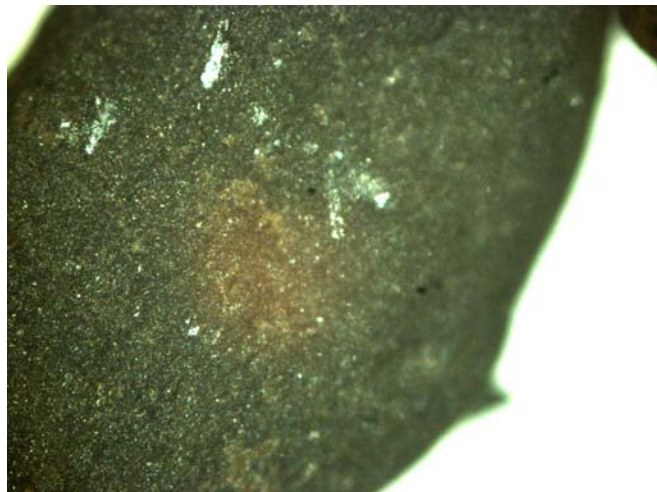
A análise dos dados de acordo com métodos padrões permite calcular os parâmetros texturais, que são mostrados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Parâmetros de caracterização textural do compósito e do carvão adsorvente comercial utilizado como comparação.

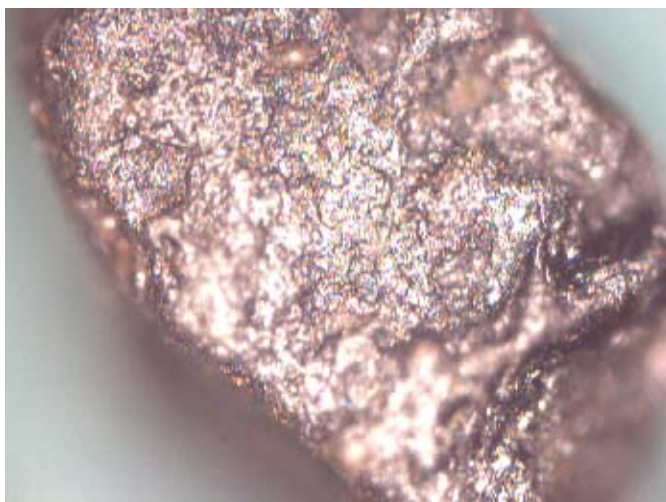
	Área BET, m^2/g	Volume de microporos, cm^3/g
Carvão adsorvente Carbotrat AP®	3,8	$2,54 \times 10^{-3}$
Compósito (Carbotrat Premium)	4,1	$1,42 \times 10^{-3}$

5.1.4 - Microscopia Ótica

As micrografias do compósito sob diferentes ampliações são mostradas na Figura 5.5. Observam-se regiões de coloração intensa avermelhada, típica da presença de óxidos de ferro superficiais.



(a) Ampliação 50 vezes



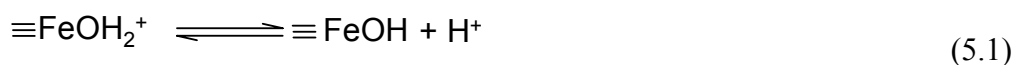
(b) Ampliação 100 vezes

Figura 5.5 – Microscopia ótica do compósito em diferentes ampliações

5.1.5 - Caracterização Química

A caracterização química dos adsorventes foi fornecida pelo fabricante (Tabela 4.1, página 38). Observa-se que o compósito tem maior solubilidade em ácido provavelmente devido à solubilização dos óxidos/hidróxidos de ferro. Entretanto, o valor da solubilidade em HCl e NaOH ainda encontra-se dentro dos valores recomendados pela norma NBR 14234 da ABNT para material utilizado no tratamento de água potável.

A Tabela 4.1 mostra também que a acidez do compósito é maior e, conseqüentemente a basicidade é menor, do que a do carvão adsorvente comercial tomado como comparativo. Este aspecto está relacionado ao fato de que os óxidos de ferro insolúveis têm caráter de ácido fraco. A situação corresponde à adsorção ou dessorção de prótons dependendo do pH da solução, que pode modificar a carga superficial do compósito. Essas reações podem ser tratadas como equilíbrio ácido/base, representado pelas equações 5.1 e 5.2.



5.2 - Adsorção de cátions sobre os sólidos adsorventes

5.2.1 - Remoção de cromo VI utilizando o compósito e Carbotrat AP®

As isotermas de remoção de Cromo VI sobre o compósito e Carbotrat AP® são mostradas na Figura 5.6. Em ambos os casos, o equilíbrio foi descrito através de uma isoterma linear, na faixa de concentração analisada, sendo que as constantes de equilíbrio linear são $1,73 \times 10^{-3}$ e $4,91 \times 10^{-3}$ L/g para Carbotrat AP® e o compósito Carbotrat Premium, respectivamente. Esses valores indicam que a capacidade adsortiva desses

materiais encontra-se no mesmo intervalo daqueles reportados na literatura (Tabela 3.1, página 11).

O compósito apresentou capacidade adsortiva cerca de 2,8 vezes maior do que a do carvão adsorvente comercial, indicando ser um adsorvente potencialmente útil na remoção de CrVI.

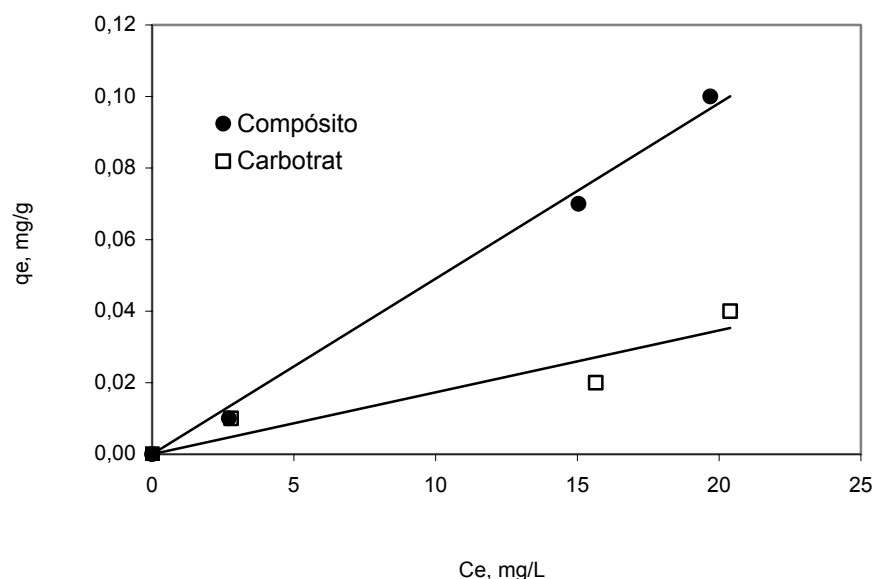


Figura 5.6 – Isotermas de remoção de cromo hexavalente sobre o compósito e sobre Carbotrat AP® em pH=4,5.

No pH em que os testes foram realizados (pH 4,5), CrVI apresenta-se preponderantemente na forma de ânion Cr_2O_7^- , e a superfície dos dois adsorventes encontra-se carregada positivamente, uma vez que o ponto de carga zero desses sólidos é próximo da neutralidade. Conseqüentemente, além da adsorção específica comumente relatada na literatura (CORNELL e SCHWARTZANN, 2003), pode ocorrer também a adsorção não específica, o que poderia explicar a elevada capacidade adsortiva desses sólidos de pequena extensão superficial.

Tem sido reportado na literatura que a adsorção específica de cromato em carvões forma um complexo monodentado (LYUBCHIK et al., 2004), numa etapa rápida, seguida

por uma etapa mais lenta, formando complexos bidentados. Além disso, CrVI pode ser reduzido a CrIII especialmente em pH maior do que 4,5 (BARROS, 2001).

A dinâmica de adsorção de CrVI em leito fixo é mostrada na Figura 5.7. Observa-se que a concentração à saída da coluna tanto do compósito quanto de Carbotrat AP® atinge o valor correspondente a $C/Co=0,7$, indicando a possibilidade de uma reação de redução ou de precipitação no leito adsorvente. A hipótese de redução química de CrVI para CrIII foi comprovada através da análise de Cromo total (CrVI + CrIII), que indicou a redução parcial de CrVI para CrIII. Observou-se que 6,3% do CrVI foi reduzido para CrIII, tanto sobre Carbotrat quanto sobre o compósito (Carbotrat Premium) e, por esse motivo, a curva de ruptura tende ao valor de $C/Co=0,7$ (Figura 5.7).

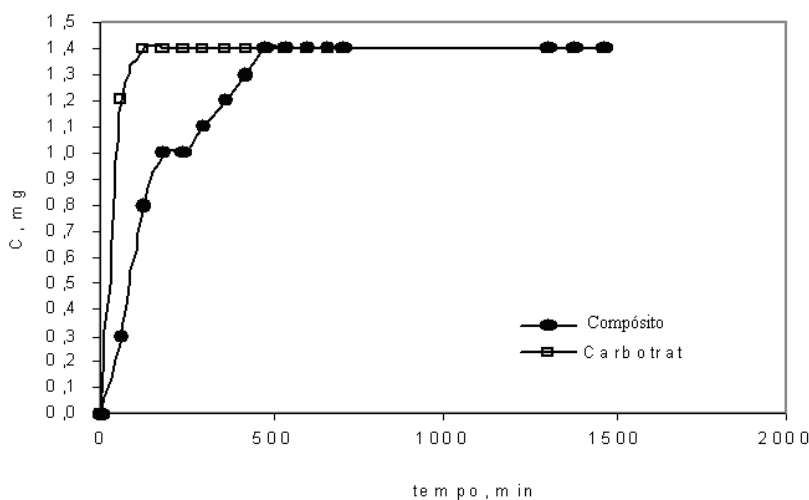
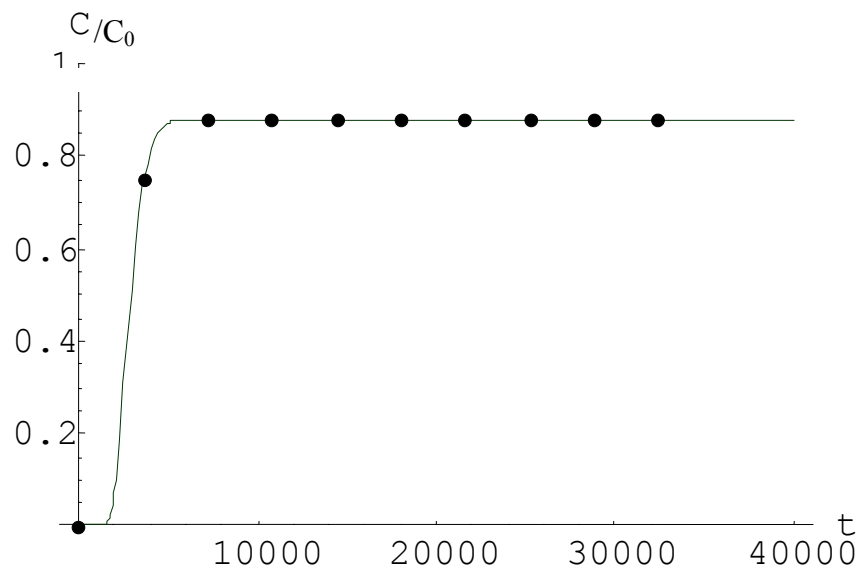


Figura 5.7 - Remoção de CrVI em coluna de leito fixo (Concentração inicial=2,0 mg/L; pH=4,5; tempo de residência=2,0 minutos).

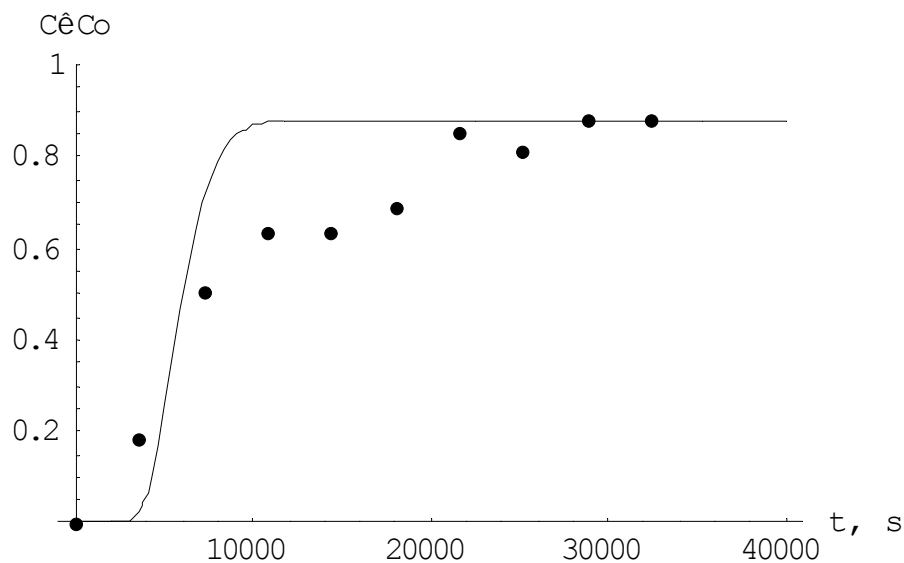
O modelo matemático descrito na seção 3.6 foi utilizado para descrever a dinâmica de remoção de CrVI, que envolve os mecanismos de adsorção e reação química. O ajuste do modelo matemático foi realizado utilizando o software Mathematica®, de modo a reduzir os erros residuais médios. A Tabela 5.3 resume os parâmetros utilizados na simulação.

A reação de redução de CrVI foi descrita conforme um modelo cinético de pseudoprimeira ordem, cuja constante de velocidade é igual a $0,005 \text{ s}^{-1}$. Os resultados simulados mostrados na Figura 5.8 mostram um ajuste praticamente satisfatório do modelo

proposto. Devido à precipitação do CrVI ocorreu uma variação da porosidade em função do tempo, fato este que o modelo não prevê, tendo-se portanto, uma divergência entre os pontos experimentais e a simulação.



(a)



b)

Figura 5.8 – Dinâmica da adsorção de CrVI em coluna de leito fixo (a) Carbotrat; (b) compósito; Curva simulada, ($k_2=0,005 \text{ s}^{-1}$) ($\text{pH}=4,5$; $C_0=2,0 \text{ ppm}$; tempo de residência = $2,0 \text{ min}$).

Tabela 5.3 – Parâmetros utilizados na simulação da remoção de CrVI em leito fixo sobre Carbotrat AP® e sobre o compósito, em pH=4,5 (Co=2,0 ppm).

	Carbotrat AP®	Compósito
Tempo estequiométrico, min	52,5	167,7
qe, mg/g	0,116	0,185
k ₂ , s ⁻¹	0,005	0,005

5.2.2 - Adsorção de cromo III

A adsorção de cátions sobre óxidos de ferro pode ser específica ou não específica. Na adsorção não específica, há pelo menos uma molécula de água entre as espécies que se adsorvem e os grupos funcionais superficiais.

A adsorção específica envolve a interação com os grupos hidroxila superficiais deprotonados para formar complexos mono e binucleares. Cromo III pode ser adsorvido sobre óxidos de ferro (Charlet and Manceay, 1992; Crawford *et al.*, 1993). Para concentrações maiores que 5 mg/L, a literatura sugere que a remoção de cromo trivalente sobre óxidos de ferro é resultado da adsorção e precipitação superficial (Farley *et al.*, 1985; Manceau *et al.*, 1992).

A adsorção de cátions sobre óxidos de ferro é inicialmente rápida, mas pode demorar dias para alcançar o equilíbrio. O processo global envolve a rápida adsorção na superfície externa seguida pela lenta difusão dentro das partículas e finalmente adsorção nos sítios internos.

A Figura 5.9 mostra a isoterma de adsorção de CrIII obtida através do método estático. As isotermas são do Tipo I e foram ajustadas ao modelo de Langmuir (Tabela 5.4).

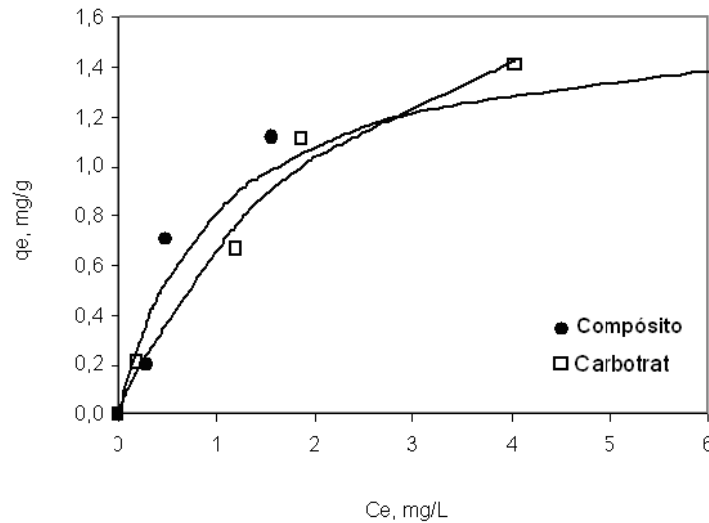


Figura 5.9 – Isotermas de adsorção de CrIII (pH=6,5).

Tabela 5.4 – Parâmetros de equilíbrio de adsorção de CrIII sobre Carbotrat AP® e sobre o compósito, em pH=6,0.

		Carbotrat AP®	Compósito
Parâmetros de Equilíbrio de Langmuir	q _m , mg/g	0,43	1,70
	b, L/g	2,25	1,32

A capacidade máxima de adsorção dos materiais testados neste trabalho é maior do que a de carvão ativado reportado por LYUBCHIK et al. (2004). Considerando a pequena extensão superficial deste material, é possível que ocorra, concomitantemente à adsorção, a precipitação de CrIII sobre a superfície do sólido, como também reportado por BARROS (2001).

A dinâmica da remoção de CrIII em leito fixo é mostrada na Figura 5.10. Observa-se que mesmo após 3000 vezes o tempo de residência, a concentração à saída da coluna não era igual à concentração de entrada, indicando que ainda não havia alcançado a saturação completa. As formas das curvas experimentais não poderiam ser adequadamente descritas no modelo com adsorção e precipitação (NICOLAUS, 2004).

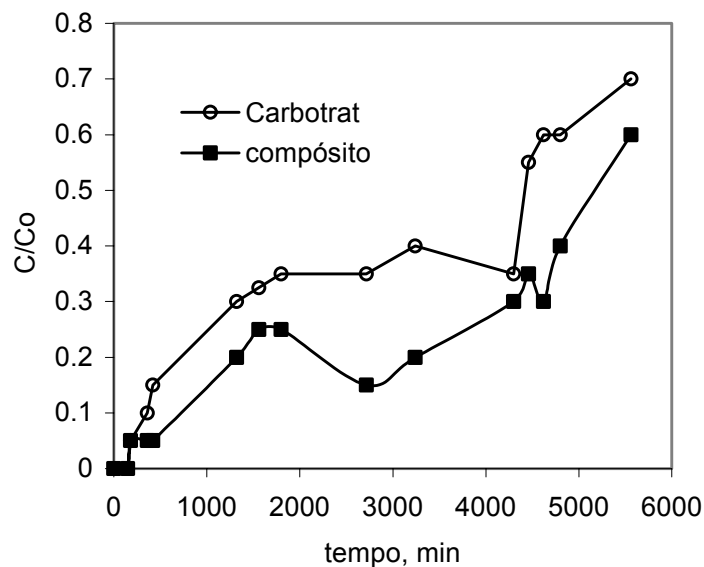


Figura 5.10 - Curvas de ruptura da adsorção de CrIII sobre Carbotrat AP® e compósito ($C_o=2,0$ ppm; tempo de residência=2,0 min; pH = 6,0).

A remoção de CrIII por precipitação sobre os sólidos é um mecanismo adicional que pode ter ocorrido, uma vez que a quantidade de CrIII removida em leito fixo apresentou um resultado muito maior do que aquela obtida nos testes em batelada (Tabela 5.5).

Tabela 5.5 – Parâmetros de adsorção de CrIII sobre Carbotrat AP® e compósito, em pH=6,0 ($C_o=2,0$ ppm).

	Carbotrat AP®	Compósito
Tempo estequiométrico, min	6322,25	8467,75
Quantidade adsorvida em leito fixo, mg/g	7,02	9,41
K_{linear} , L/g	3,51	4,71

5.2.3 - Remoção de manganês

A isoterma de adsorção de manganês obtida neste trabalho é mostrada na Figura 5.11.

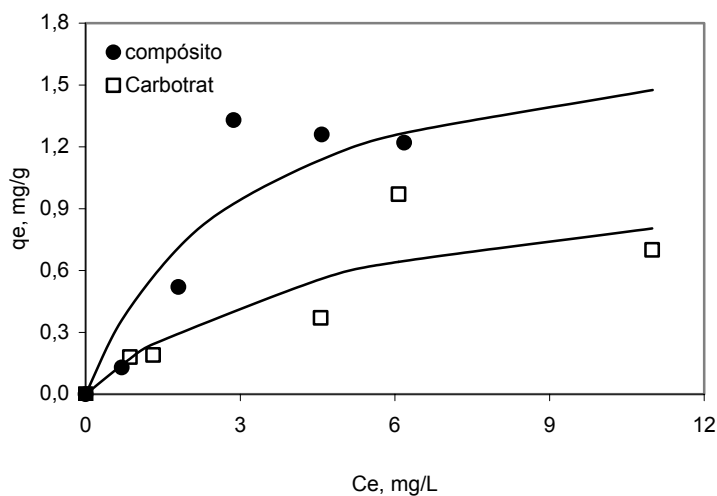


Figura 5.11 – Isotermas de adsorção de Mn^{2+} (pH=8,5).

Observa-se na Figura 5.11 que os dois adsorventes exibem um comportamento típico de Langmuir, com a relação entre a capacidade máxima ($q_{m\text{Compósito}}/q_{m\text{Carbotrat}}$) igual a 1,6 (Tabela 5.6).

Tabela 5.6 - Parâmetros de equilíbrio de adsorção de Manganês (Mn^{2+}) sobre o compósito e sobre Carbotrat AP® a 25°C (pH =8,5).

		Carbotrat AP®	Compósito
Parâmetros de equilíbrio de Langmuir	qm, mg/g	1,17	1,87
	b, L/g	0,20	0,34

Considerando a semelhança na extensão superficial dos dois adsorventes, a maior capacidade adsorptiva do compósito pode ser resultado da presença de óxidos de ferro. A adsorção de manganês sobre FeOOH amorfo foi estudada por KANUNGO (1994), que reportou que a adsorção de Manganês sobre óxidos de ferro obedece ao modelo de Langmuir, com a capacidade da monocamada igual a 8,79 mg/g. Se a capacidade de

adsorção dos óxidos de ferro for tomada como 8,79 mg/g (KANUNGO, 1994) e o compósito contém 0,84% de óxidos de ferro, a capacidade esperado para o compósito seria próximo de 1,3 mg/g, um valor próximo daquele encontrado experimentalmente (Tabela 5.6).

A dinâmica da remoção de Mn^{2+} em leito fixo é mostrada na Figura 5.12. A ruptura da coluna ocorre a um tempo ligeiramente maior quando se utilizou o compósito, mas o tempo para completa saturação é bastante grande. Este resultado pode estar associado à lenta velocidade de adsorção nos dois materiais, como mostrado na Figura 5.13.

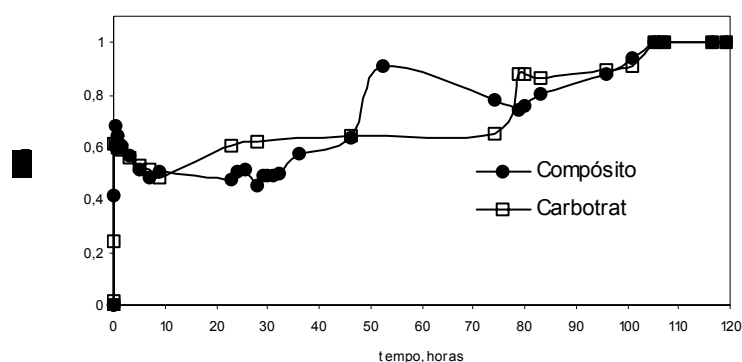


Figura 5.12 - Curvas de ruptura da adsorção de Mn^{2+} sobre Carbotrat AP® e sobre o compósito ($C_o=2,0$ ppm; tempo de residência=2,4 min; pH=8,5).

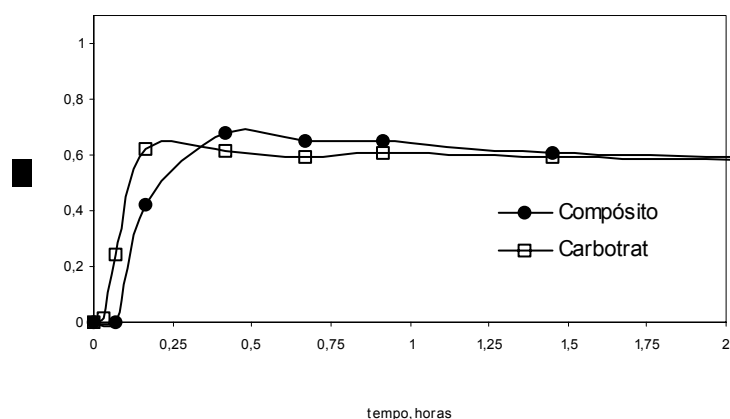


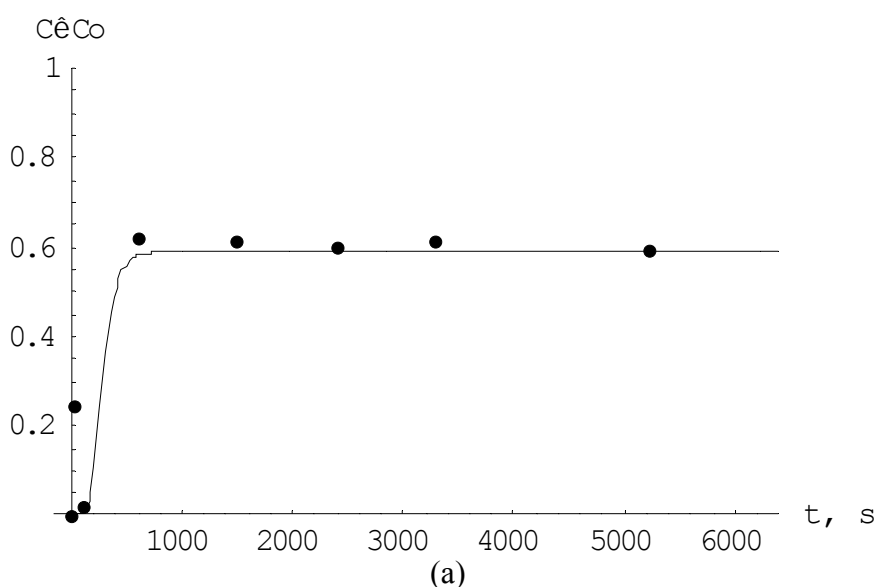
Figura 5.13 - Curvas de ruptura da adsorção de Mn^{2+} sobre Carbotrat AP® e sobre o compósito ($C_o=2,0$ ppm; tempo de residência=4 min; pH=8,5).

O balanço de massa realizado no experimento de adsorção em leito fixo (Tabela 5.7) resultou numa capacidade de remoção de Mn^{2+} muito maior do que aquele predito pelo modelo termodinâmico (Tabela 5.6), indicando que além da adsorção existem outros mecanismos responsáveis pela remoção desse cátion, como a precipitação (BARROS, 2001).

Tabela 5.7 – Parâmetros de adsorção de Mn^{2+} sobre Carbotrat AP® e sobre o compósito, em pH=8,5 ($C_0=2,4$ ppm) obtidos em leito fixo.

	Carbotrat AP®	compósito
Tempo estequiométrico, horas	32,77	31,83
qe, mg/g	1,98	1,98

O modelo matemático descrito na seção 3.6 foi utilizado para descrever a dinâmica de remoção de Mn^{2+} em leito fixo. Os resultados são mostrados na Figura 5.14.



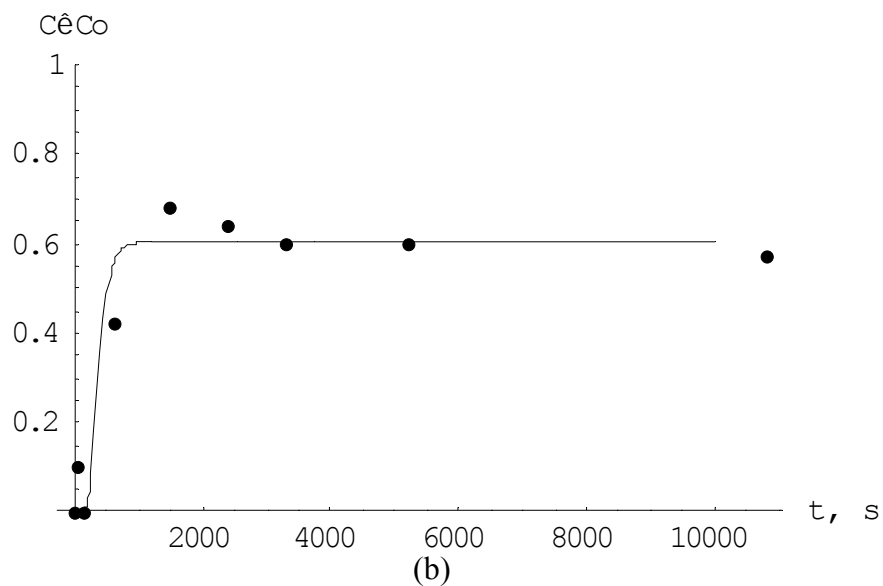


Figura 5.14- Dinâmica da remoção de Mn^{2+} sobre (a) CarbotratAP® e (b) sobre o composto (constante de pseudoprimeira ordem de precipitação = $0,002\ s^{-1}$)

5.2.4 -Remoção de cobre

A Figura 5.15 mostra as isotermas de adsorção de íons cobre em pH 6,5. Observa-se um comportamento aproximadamente linear, sendo que as constantes de equilíbrio são 0,35 e 2,33 L/g para o carvão adsorvente Carbotrat e para o composto, respectivamente.

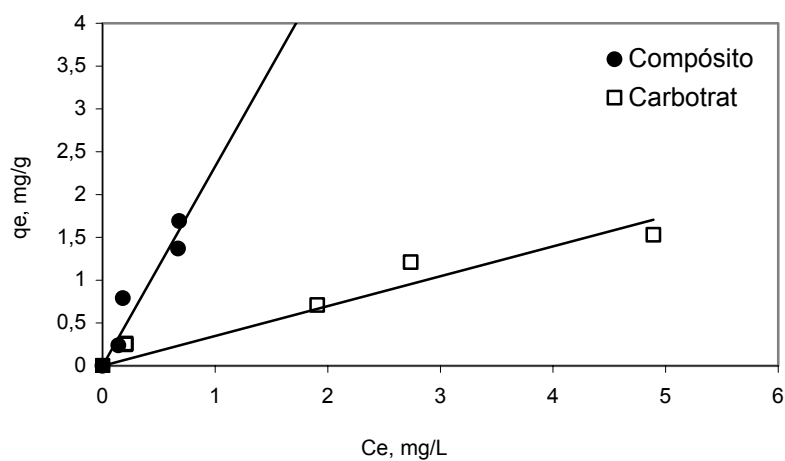
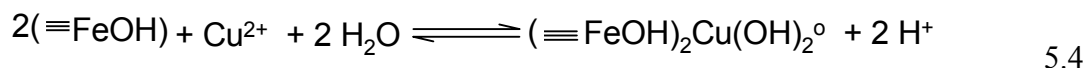
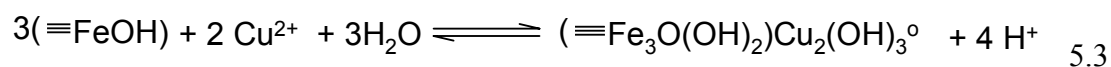


Figura 5.15 – Isotermas de adsorção de cobre (pH=6,5).

A diferença entre a capacidade adsorptiva do compósito e do carvão adsorvente Carbotrat pode estar relacionada à presença de óxidos de ferro superficiais. A adsorção de íons cobre sobre IOCS (iron oxide coated sand) (LO et al.,1998) mostrou que íons cobre são quimissorvidos na superfície daquele compósito. A adsorção de íons cobre sobre goetita mostrou que estes são adsorvidos como complexos na esfera interna (JUANG e WU, 2002; PEACOCK e SHERMAN, 2003). Íons Cu^{2+} adsorvem sobre vários óxidos/hidróxidos de ferro como complexos $(\text{CuO}_4\text{H}_n)^{n-6}$ e complexos binucleares $(\text{Cu}_2\text{O}_6\text{H}_n)^{n-8}$. A representação esquemática das reações envolvidas na adsorção de íons cobre sobre óxidos de ferro foi proposta recentemente por PEACOCK e SHERMAN (2003).



A Figura 5.16 mostra os resultados da adsorção de íons cobre sobre Carbotrat AP® e sobre o compósito, em pH=6,5. Observou-se na dinâmica de remoção de cobre sobre Carbotrat AP® e sobre o compósito, não ocorre outro mecanismo de remoção, sendo possível alcançar a completa saturação do leito fixo de adsorvente.

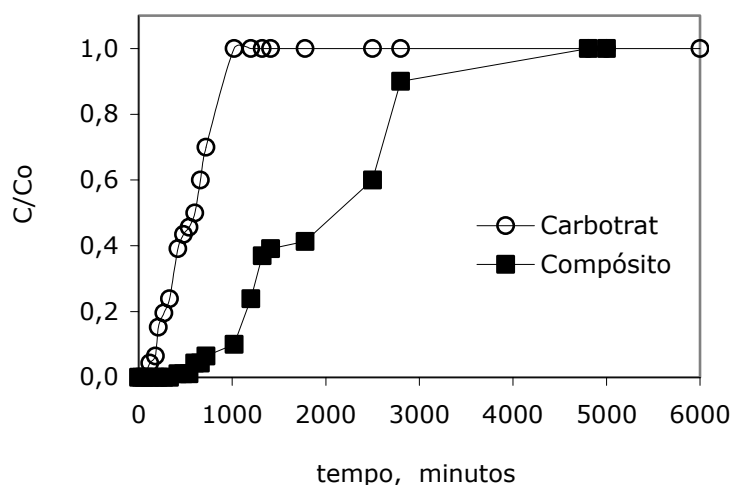
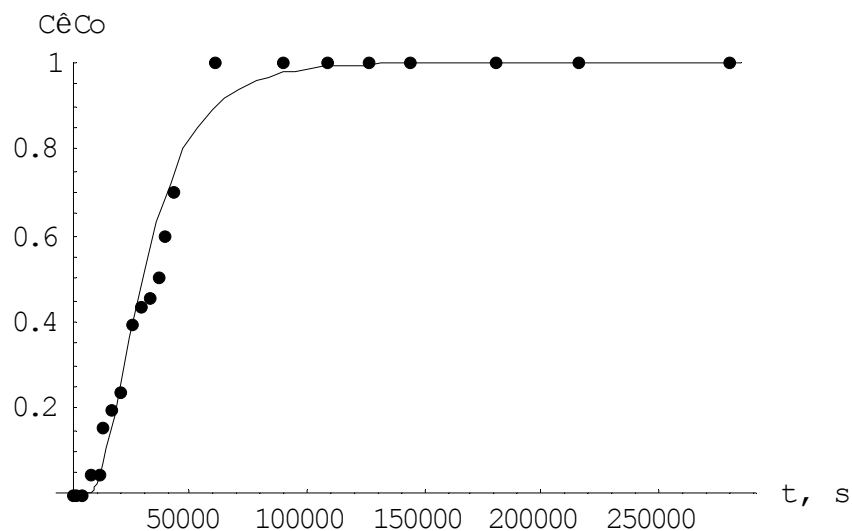
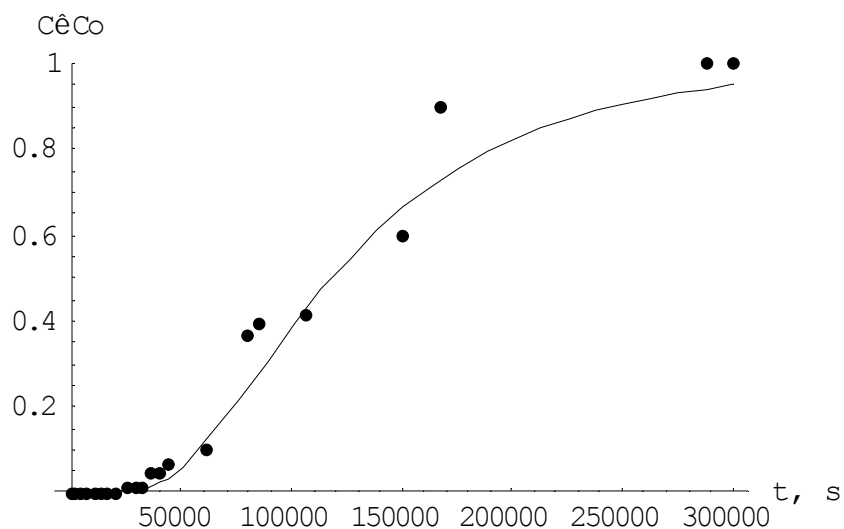


Figura 5.16 - Curvas de ruptura da adsorção de Cu^{2+} sobre Carbotrat AP® e compósito ($C_o=4,6$ ppm; tempo de residência=2,0 min; pH=6,5).

O modelo matemático descrito na seção 3.6 foi utilizado para descrever a dinâmica de remoção de cobre sobre o carvão adsorvente Carbotrat AP® e sobre o compósito. Observa-se na Figura 5.17 que o ajuste do modelo é satisfatório, sendo que os parâmetros utilizados na simulação e calculados a partir do balanço de massa são apresentados na Tabela 5.8.



(a)



(b)

Figura 5.17 – Dinâmica da adsorção de cobre em coluna de leito fixo (a) Carbotrat AP®; (b) compósito.

Tabela 5.8 – Parâmetros de adsorção de Cu^{2+} sobre Carbotrat AP® e sobre o compósito (Carbotrat Premium), em $\text{pH}=6,5$ ($\text{Co}=4,6$ ppm).

	Carbotrat AP®	Compósito
Tempo estequiométrico, minutos	920,2	3738,8
q_e , mg/g	0,845	3,378
K, L/g	0,184	0,734
K (adimensional)	317,83	1380,74

5.2.5 - Remoção de zinco

O equilíbrio da remoção dos íons zinco em sistema estático é mostrado na Figura 5.18, onde se observa um comportamento típico da Isoterma de Langmuir para os dois adsorventes.

Tabela 5.9 – Parâmetros de equilíbrio de adsorção de Zn^{2+} sobre Carbotrat AP® e sobre o compósito, em $\text{pH}=6,5$ ($\text{Co}=4,2$ ppm).

		Carbotrat AP®	Compósito
Parâmetros de equilíbrio	q_m , mg/g	1,11	1,65
	b, L/g	0,20	0,62

A relação entre a capacidade máxima de adsorção compósito:carbotrat é aproximadamente 1,5 e os parâmetros de equilíbrio são mostrados na Tabela 5.9. A capacidade adsorptiva do compósito é menor do que a de carvão ativado (CHOI et al., 2004), mas superior à de cinzas de carvão, um adsorvente alternativo, reportado por BAYAT (2002);

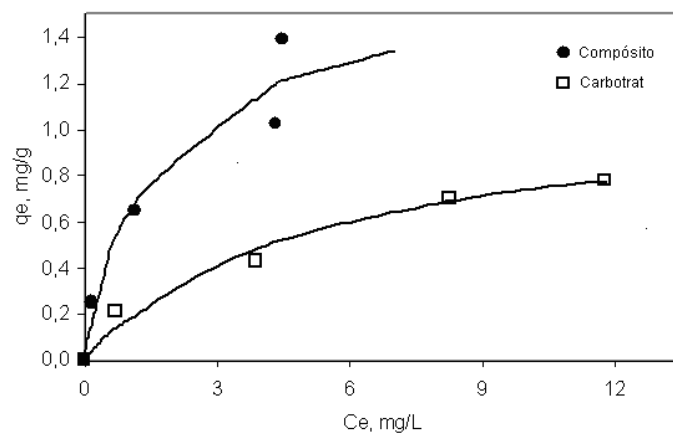


Figura 5.18 – Remoção de íons zinco (pH=6,5).

A dinâmica da remoção de íons zinco em solução aquosa em coluna de leito fixo de Carbotrat e compósito é mostrada na Figura 5.19.

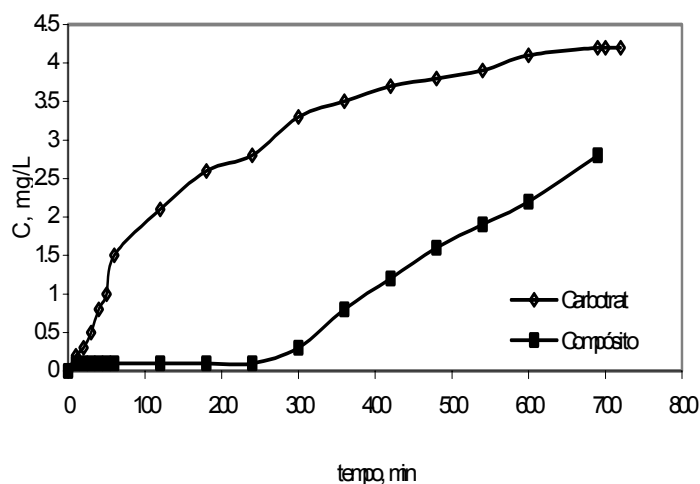


Figura 5.19 – Remoção de zinco em coluna de leito fixo ($C_0=4,2$ mg/L; pH=6,5).

Os parâmetros avaliados através do balanço de massa na coluna são mostrados na Tabela 5.10.

Tabela 5.10 – Parâmetros de adsorção de Zn^{2+} sobre Carbotrat AP® e composto, em $pH=6,5$ ($Co=4,2$ ppm), obtidos através do método dinâmico.

	Carbotrat AP®	Compósito
Tempo estequiométrico, min	185,5	990,2*
qe, mg/g	0,164	0,683
K, L/g	0,039	0,163

* Estimado

5.2.6 - Adsorção de ferro

A remoção de ferro em sistema estático é mostrada na Figura 5.20. Os dados experimentais foram ajustados ao modelo linear de equilíbrio, sendo que a relação entre as constantes de equilíbrio $K_{\text{compósito}}/K_{\text{carbotrat}}$ é aproximadamente 3,0 (Tabela 5.11), sendo iguais a 2,36 e 7,01 L/g para o carvão adsorvente Carbotrat AP® e para o composto, respectivamente.

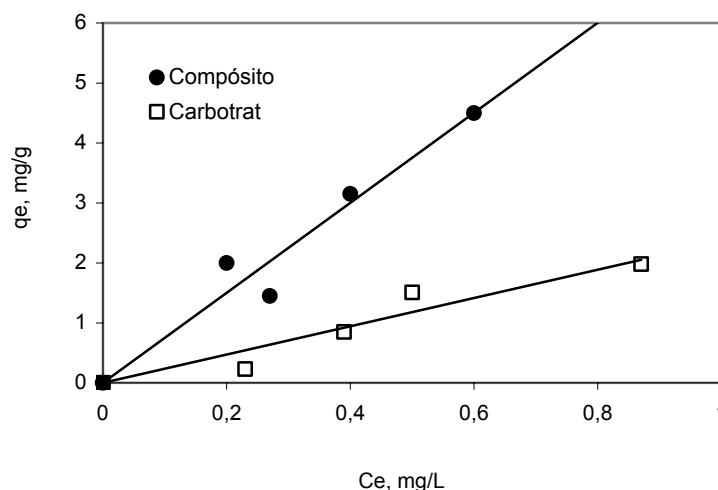


Figura 5.20 – Remoção de Fe^{2+} em sistema estático ($pH=6,5$).

A diferença da capacidade adsorptiva dos materiais utilizados neste trabalho pode estar relacionada à presença de óxidos de ferro no composto. A adsorção de ferro divalente sobre lepidocrocita (γ FeOOH) foi estudada por ZHANG et al. (1992) que propuseram a

formação dos complexos superficiais formados a pH maior do que 5,0, $=\text{Fe-O-Fe}^{2+}$ e $=\text{FeOFe(OH)}$, sendo o segundo mais estável que o primeiro. As constantes de estabilidade desses complexos são menores do que as dos complexos formados com alumínio. Na ausência de oxigênio, a adsorção de Fe^{2+} em $\text{pH} > 4$ sobre hematita envolve um processo em dois estágios, sendo o segundo estágio uma etapa lenta que envolve adsorção e precipitação (DEMPSEY et al., 2001).

A dinâmica da remoção de Fe^{2+} em leito fixo é mostrada na Figura 5.21. Observa-se que o compósito apresenta capacidade de remoção de íons ferro muito maior do que o carvão adsorvente Carbotrat AP®. Em ambos os casos, observam-se visualmente a deposição de óxidos/hidróxidos de ferro no sólido adsorvente no interior da coluna, resultado da precipitação (Figura 5.22). Este fenômeno deve ser o responsável pela estabilização da concentração à saída da coluna no valor correspondente a $C/C_0=0,68$.

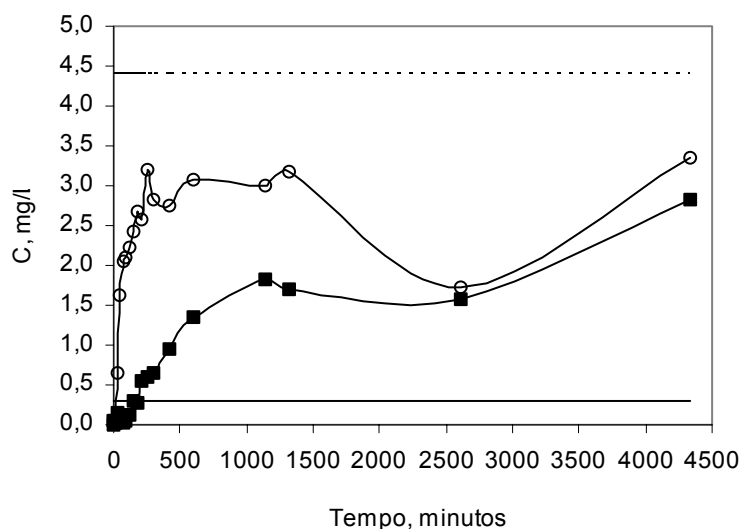


Figura 5.21 – Curva de ruptura da adsorção de Fe^{2+} em leito fixo utilizando Carbotrat AP® e compósito. Linha tracejada: concentração na entrada = 4,4 mg/L; Linha contínua: valor limite estabelecido pela Portaria MS382/2004).



Figura 5.22 – Aspecto do meio filtrante granular do compósito após o período total de filtração de ferro com a visualização da formação de precipitados.

A Figura 5.23 mostra o período inicial da adsorção em leito fixo dos resultados mostrados na Figura 5.21.

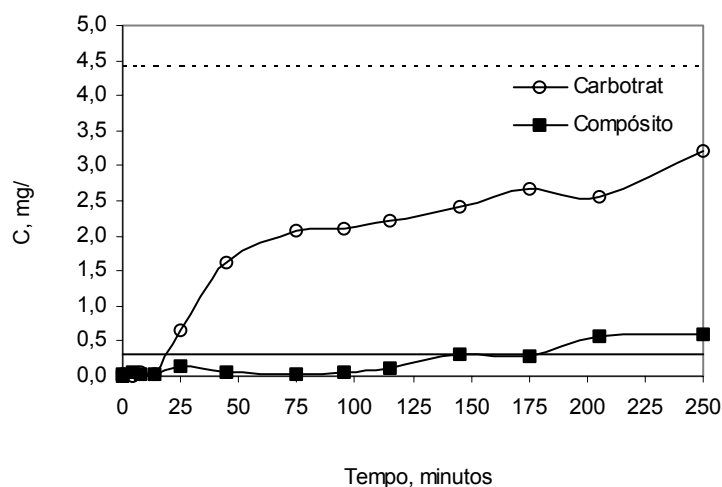


Figura 5.23 – Período inicial da filtração adsortiva em Carbotrat AP® e compósito. (Linha contínua: concentração limite de ferro estabelecida pela Portaria MS382/2004; Linha tracejada: concentração na entrada da coluna).

A concentração limite, de ferro, estabelecida pela legislação para água potável é atingida após 175 minutos de adsorção quando se utilizou o compósito, correspondendo à remoção de 0,216 mgFe²⁺/g de adsorvente. Por outro lado, a filtração adsortiva com

Carbotrat atingiu o limite máximo estabelecido pela legislação após cerca de 22 minutos, que resulta numa remoção de ferro de 0,030 mgFe²⁺/g de adsorvente. Então, a capacidade de remoção do ferro do compósito Carbotrat Premium é cerca de 7 vezes maior do que a do Carbotrat AP® (Tabela 5.9), como resultado dos mecanismos de adsorção e precipitação.

Tabela 5.11 – Parâmetros de remoção de Fe²⁺ sobre Carbotrat AP® e compósito, em pH=6,5 (Co=4,4 ppm).

	Carbotrat AP®	compósito
Tempo estequiométrico, segundos	920,2	3738,8
q _e , mg/g*	0,211	6,528
T', min	22	175
K, L/g* (=q _e /C _e)	0,048	1,484
K	83,04	2790,0
K' (=q'/C'), L/g	0,008	0,050
K'	14	94

*Os valores de q_e são aparentes, uma vez que ocorre adsorção e precipitação.

O modelo matemático descrito na seção 3.6 foi aplicado para a simulação dos dados experimentais. Os resultados ajustados são apresentados na Figura 5.24. Observa-se que o modelo com precipitação, adsorção e dispersão axial é capaz de descrever a dinâmica de adsorção em leito fixo. Cumpre ressaltar que a constante de equilíbrio utilizada na simulação é diferente daquela apresentada na Tabela 5.11, sendo igual a 50 e 5, para o compósito e Carbotrat, respectivamente, uma vez que os dados apresentados na Tabela 5.11 representam constantes de equilíbrio aparentes.

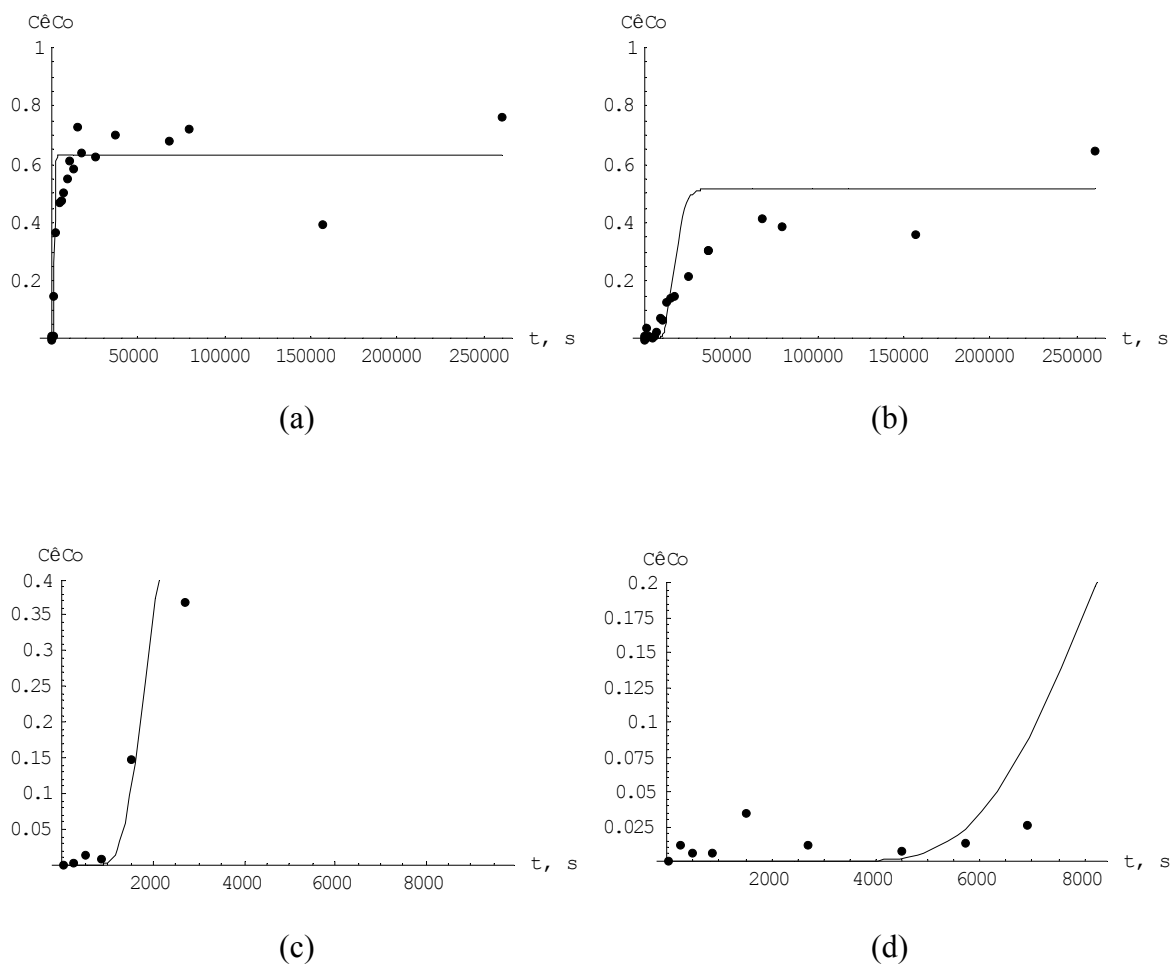


Figura 5.24 – Dinâmica da remoção de ferro em leito fixo: (a) Carbotrat; (b) Compósito; (c) Carbotrat – tempos iniciais; (d) compósito (tempos iniciais).

5.3 – Parâmetros de remoção dos íons

A tabela 5.12 mostra uma síntese da remoção dos íons estudados neste trabalho, assim como a comparação dos mesmos perante a capacidade de adsorção de alguns carvões ativados reportados na literatura.

Tabela 5.12 – Parâmetros de remoção dos íons (mg/g).

<i>Íons</i>	<i>Parâmetro de Remoção</i>	<i>Carbotrat AP®</i>	<i>Carbotrat Premium</i>	<i>Carvão Ativado</i>	<i>Referências</i>
CrIII	<i>qm</i>	0,43	1,70	1,09	LYUBCHIK et al, 2004.
CrIII	<i>qe</i>	7,02	9,41		
Mn	<i>qm</i>	1,17	1,87	0,133-32,47	BARROS, 2001; CHOI et al, 2004.
Mn	<i>qe</i>	1,98	1,98		
Cu	<i>qe</i>	0,845	3,38	0,2-45	BARROS, 2001; CHOI et al, 2004.
CrVI	<i>qe</i>	0,116	0,185	0,2	
Zn	<i>qm</i>	1,11	1,65	0,21-32	BARROS, 2001; CHOI et al, 2004.
Zn	<i>qe</i>	0,164	0,683		
Fe	<i>qe</i>	0,211	6,53	15-45	MOHAN et al, 2001.

6 – CONCLUSÕES

A filtração adsortiva aplicada à remoção de metais é um processo que tem vantagens em relação a outros processos de remoção de metais, pois é possível aliar as técnicas de remoção de metais dissolvidos em água através da adsorção e filtração convencional, além de ocorrer os prováveis fenômenos de precipitação e co-precipitação.

O compósito Carbotrat Premium utilizado neste trabalho tem características texturais semelhantes ao carvão adsorvente comercial Carbotrat AP®, porém a presença de óxidos e hidróxidos de ferro o tornam adequado para a remoção dos íons Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} em solução aquosa.

O equilíbrio da remoção de Cr^{6+} , Cu^{2+} e Fe^{2+} obedeceu ao modelo de isoterma linear, enquanto o modelo de Langmuir foi utilizado para descrever o equilíbrio da remoção de Cr^{3+} , Mn^{2+} e Zn^{2+} .

A dinâmica da remoção de íons metálicos dissolvidos em água foi avaliada em coluna de leito fixo e os resultados mostraram que a remoção de íons metálicos é em geral maior do que aquela prevista pelo equilíbrio termodinâmico obtido através do método estático, indicando que outros mecanismos como a precipitação é responsável pela remoção dos íons metálicos.

Um modelo matemático que considera os fenômenos de adsorção, reação de precipitação e dispersão axial foi aplicado e resultou que o modelo é satisfatório na descrição da dinâmica de remoção desses íons metálicos em leito fixo, resultando na filtração adsortiva dos íons metálicos.

7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACAR, F. N., MALKOC, E., **The removal of Chromium(VI) from Aqueous Solutions by *Fagus orientalis* L.**, *Bioresource Technology* **94** (2004) 13-15.
- AKLIL, A., MOUFLIH, M., SEBTI, S., **Removal of Heavy Metal Ions from Water by Using Calcined Phosphate as a New Adsorbent**, *Journal of Hazardous Materials* **112** (2004) 183-190.
- ALPATOVA, A., VERBYCH, S., BRYK, M., NIGMATULLIN, R., HILAL, N., **Ultrafiltration of Water Containing Natural Organic Matter: Heavy Metal Removing in the Hybrid Complexation – ultrafiltration process**, *Separation and Purification Technology*, **40** (2004) 155-162.
- ARANA, L. V., **Princípios Químicos da Qualidade da Água em Aquicultura**, Editora da UFSC - Florianópolis, p.8-125 (1997).
- AYOUB, G. M., KOOPMAN, B., PANDYA, N., **Iron and Aluminum Hydroxi (oxide) Coated Filter Media for Low-concentatrion Phosphorous Removal**, *Water Environment Research*, v 73, n 4, 2001.
- BARROS, A. R. B., **Remoção de Íons Metálicos em Água Utilizando Diversos Adsorventes**, Dissertação de Mestrado UFSC 2001.
- BATALHA, V. H. L. PARLATORE, A. C., **Controle da Qualidade da Água para Consumo Humano**, São Paulo: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, (1977).
- BAYAT, B., **Comparative Study of Adsorption Properties of Turkish Fly Ashes: I. the Case of Nickel(II), Copper(II) and Zinc(II)**, *Journal of Hazardous Materials* **95** (2002) 251-273.
- BENEFIELD, L. D., JUDKINS Jr., WEAND, B. L. **Process Chemistry for Water on Wastewater Treatment**, Engiewood Cliffs: Pretice-Hall, p. 35-54 (1982).
- BENJAMIN, M., **Metal treatment at Superfund Sites by Adsorptive Filtration**, *Emerging Technology Bulletin*, EPA/540/F-92/008 (1992).

- BENJAMIN, M. M., SLETTEN, S. R., BAILEY, R. P., BENNETT, T., **Sorption and Filtration of metals Using Iron Oxide Coated Sand**, Wat. Res. V 30, n 11, 2609-2620, 1996.
- BLEAM, W. F., McBRIDE, M. B., **Cluster Formation versus Isolated-site Adsorption - A Study of Mn(II) and Mg(II) Adsorption on Boehmite and Goethine**, J. Colloid Interface Science. V.103, (1985).
- BOLTO, B. A., PAWLOWSKI, L., **Wastewater treatment by ion-exchange**, E and FN Spoon Ltd, London, 1987.
- BRIERLEY, C. L., KELLY, D. P., SEAL, K. J., BEST, D. J., In: IJ Higgyns, DJ Best, J Jones (Eds), **Biotechnology**, Blackwell, Oxford, (1985) 162-212.
- BRÜMMER, G. W., GERTH J., TILLER, T.G., **Reaction kinetics of the Adsorption and Desorption of Nickel, Zinc and Cadmium by Goethite. I. Adsorption and Diffusion of Metal**, *J. Soil Science*, **39**, 37-52 (1988).
- CARBONÍFERA CRICIÚMA S. A., **Informação Pessoal Jaqueline Francischetti**, 2003.
- CARMONA, M. E. R., SILVA, M. A. P da, LEITE, S. G. F., **Biosorption of Chromium using Factorial Experimental Design**, *Process Biochemistry* **40** (2005) 779-788.
- CARRISSO, R. C. C., POSSA, M. V., **Carvão Mineral - Aspectos Gerais e Econômicos**, Ministério da Ciência e Tecnologia, CNPq, Centro de Tecnologia Mineral, 1995.
- CASTILLA.M.C, **Eliminación de Contaminantes Orgánicos de las aguas mediante adsorción em materiales de carbón**, Departametno de Quimica Inorgánica, Facultade de Ciencias,Universidade de Granada, España, 2004
- CHANG, Y., BENJAMIN, M. M., **Iron Oxide Coated Media for NOM Sorption and Particulate Filtration**, Journal American Water Works Association, v 89, n 5, 1997.
- CHARLET, L., MANCEAY, A., **X-ray Absorption Spectroscopic Study of the Sorption of Cr(III) at the Oxide-water Interface**, *Journal of Colloid Interface Science*, **148**, 425-444 (1992).

- CHEN, W. Y., ANDERSON, P. R., HOLSEN, T. M., **Recovery and Recycle of Metal From Wastewater With a Magnetite-based Adsorption Process**, *Res. J. Water Pollut. Control. Fed.* **63** (1991) 958-964.
- CHENG, R. C., LIANG, S., WANG, H. C., BEUHLER, M. D., **Enhanced Coagulation for Arsenic Removal**, *Journal AWWA* **86** (1994) 79-90.
- CHOI, K. K. H., KO, D. C. K. K., CHEUNG, C. W., PORTER, J. F., MCKAY, G., **Film and Intraparticle Mass Transfer During the Adsorption of Metal Ions onto Bone Char**, *Journal of Colloid and Interface Science* **271** (2004) 284-295.
- CIOLA, R., **Fundamentos da Catálise**. Ed 1, Editora Moderna, Editora da Universidade de São Paulo, SP, 1981.
- CLACK CORPORATION, <http://www.clackcorporation.com.br>, acesso em 10/11/2004.
- CLAUDINO, A., **Preparação de Carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**, . Dissertação de Mestrado -Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003
- CONROLLMASTER, <http://www.conrollmaster.com.br>, acesso em 10/11/2004.
- CORNELL, R. M., SCHUWERTMANN, U., **The iron oxides**, Wiley Science, 2003.
- CRAWFORD, R. J., HARDING, I. H., MAINWARING, D. E., **Adsorption and Coprecipitation of Single Heavy Metal Ions onto the Hydrated Oxides of Iron and Chromium**, *Langmuir* **9**, 3050-3056 (1993).
- CURRY, M. D., REYNOLDS, M. **Using by Products of Iron Removal Process to Improve Water Treatment**, J. A M. Water Works: Assoc., Denver, v.75, n.5, p.246-248, (1983).
- DABROWSKI, A., HUBICKI, Z., PODKOSCIELNY, P., ROBENS, E., **Selective Removal of the Heavy Metal Ions from Waters and Industrial Wastewaters by Ion-exchange Method**, *Chemosphere* **56** (2004) 91-106.
- DAVIES, S. H. R., MORGAN, J. J., **Manganese Oxidation Kinetics on Metal Oxide Surfaces**, *Journal of Colloid Interface Science*, **129**, 63-77 (1989).

- DEMPSEY, B. A., JEON, B-H., BURGOS, W. D., ROYER, R. A., **Reactions of Ferrous Iron with Hematite, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 191, 41-55 (2001).**
- DERMATAS, D., MENG, X., **Removal of As, Cr and Cd by Adsorptive Filtration, *Global Nest: the Int. Journal* 6 (2004) 73-80.**
- DI BERNARDO, L., **Coagulação Floculação**, São Carlos: Escola de Engenharia de São Carlos, SP, (1992).
- DOBREVSKY, I., DIMOVA-TODOROVA, M., PANAYOTOVA, T., **Electroplating Rinse Waste Water Treatment by Ion Exchange, *Desalination* 108 (1997), 277-280.**
- DUARTE, L. C., JUCHEM, P. L., PULZ, G. M., BRUM, T. M. M., CHODUR, N., LICCARDO, A., FISCHER, A. C., ACAUAN, R. B., **Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros**, 2003.
- EDWARDS, M. A., BENJAMIN, M.M., **Adsorptive Filtration using coated sand: a New Approach for Treatment of Metal-bearing Wastes**, J. Water Pollution Control Fed., 61, (1989).
- EPA, **Emerging Technology Summary: Metals Treatment at Superfund Sites by Adsorptive Filtration**, EPA/540/SR-93/515, Cincinnati, USA (1993).
- ERDEM, M., ALTUNDOGAN, H. S., TÜMEN, F., **Removal of Hexavalent Chromium by Heat-activated Bauxite, *Minerals Engineering* 17 (2004) 1045-1052.**
- FARLEY, K. L., DZOMBAK, D. A., MOREL, F. M. M., **A surface precipitation model for the sorption of cations on metal oxides, *Journal of Colloid and Interface Science*, 106, 226-242 (1985).**
- FÁVERE, V. T., **Adsorção dos Íons Cu(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II) e Zn(II) pelo Biopolímero Quitina Quitosana e pelas Quitosanas Modificadas**, Tese de Doutorado da Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, 1994.

- FOUST, S.A., WENZEL, A.L, CLUMP, W.C, MAUS, L., ANDERSEM, B.L., **Princípios das Operações Unitárias**, Segunda Edição, LTC- Livros Técnicos e Científicos, Editora AS,RJ, 1982.
- GINSBERG, J., **Trackling Environmental Endocrine Disrupters**, *Lancet* **347** (1996) 1501-1502.
- HAGGERTY, G. M., & BOWMAN, R. S., **Sorption of Chromate and Other Inorganic Anions by Organozeolite**, *Environmental Science and Technology* **28** (1994) 452-458.
- HANSEN, B. O., *et al.*, **Use of Iron Oxide-Coated Sand to Remove Strontium from Simulated Hanford Tank Wastes**, *Env. Sci. Tech.*, 2001, 35, 4905-4909.
- HU *et al.*, **Adsorption of Divalent Manganese ion on Manganese Coated Sand**, *Water Supply Research and Technology – AQUA*, 2004.
- HUANG, C. P., **Chemical Interactions Between Inorganics and Activated Carbon**, In: Carbon Adsorption Handbook, Ann Arbor Science Ed, USA (1978) 281-329.
- HUBICKI, Z., JAKOWICZ, A., LODYGA, A., **Application of the Ions from Waters and Sewages**, In: Dabrowski A (Ed) *Adsorption and Environmental Protection, Studies in Surface Science and Catalysis*, v 120. Elsevier, (1999).
- JOCHOVÁ, M., PUNCOCHAR, M., HORÁČEK, J., STAMBERG, K., VOLPÁLKA, D., **Removal of Heavy Metals from Water by Lignite-based Sorbents**, *Fuel* **83** (2004) 1197-1203.
- JUANG, R-S, WU, W-L., **Adsorption of Sulfate and Copper(II) on Goethite in Relation to the Changes of Zeta Potentials**, *Journal of Colloid and Interface Science*, **249**, 22-29 (2002).
- KANUNGO, S. B., **Adsorption of Cations on Hdrous Oxdes of Ion: II. Adsorption of Mn, Co, Ni, and Zn onto Amorphous FeOOH from Simple Electrolyte Solutions as well as from a Complex Electrolyte Solution Resembling Seawater in major Ion Content**, *Journal of Colloid and Interface Science*, **162**, 93-102 (1994).

- KATSOYIANNIS, I. A., ZOUBOULIS, A. I., **Removal of Arsenic from Contaminated Water Sources by Sorption onto Iron-oxide-coated Polymeric Materials**, *Water Research* **36** (2002) 5141-5155.
- KIM, M-S, HONG, K-M, CHUNG, JG, **Removal of Cu(II) from Aqueous Solutions by Adsorption Process with Anatase-type Titanium Dioxide**, *Water Research* **37** (2003) 3524-3529.
- KNOCKE, W. R. *et al.*, **Kinetics of Manganese and Iron Oxidation by Potassium Permanganate and Chlorine Dioxide**, J. AM. Water Works: Assoc., Denver, v.83, n.6, p.80-87, (1991).
- KWANG-HO CHOO, SUCK-KI KANG - **Removal of Residual Organic Matter from Secondary Effluent by Iron Oxides Adsorption**, *Desalination*, vol.154, p. 139-146 de 2003.
- KUAN, W. H., LO, S. L., WANG, M. K., LIN, C. F. **Removal of Se(IV) and Se(VI) from Water by Aluminum-Oxide-Coated Sand**, *Wat. Res.* V 32, n 3 p. 915-923 (1998).
- LEE, C-I., YANG, W-F., HSIEH, C-I., **Removal of Copper (II) by Manganese-coated sand in a Liquid Fluidized-bed Reactor** *Journal of Hazardous Materials* **114** (2004) 45-51
- LEON, L. C., RADOVIC, L., **Chemistry and Physics of Carbon**, Ed. P. Thrower, Marcel Dekker, NY, (1997).
- LI, N., BAI, R., **Copper Adsorption on Chitosan–cellulose Hydrogel Beads: Behaviors and Mechanisms**, *Separation and Purification Technology*, disponível no <http://www.sciencedirect.com>, acesso em 10/11/2004.
- LIMA, B. G., **Problemas de Engenharia Sanitária**, Editora Universitária da UFPE, Pernambuco, (1996).
- LO, C-L., CHEN, T-Y., **Adsorption of Se(IV) and Se(VI) on an Iron-Coated Sand from Water**, *Chemosphere*, vol 35, n 5, 919-930, 1997.

- LO, S-L., JENG, H-T., LAI, C-H., **Characteristics and Adsorption Properties of Iron-Coated Sand**, *Water Science and Technology* **35**, 63-70, (1998)
- LOUKIDOU, M. X., ZOUBOULIS, A. I., KARAPANTSIOS, T. D., MATIS, K. A., **Equilibrium and Kinetic Modeling of Chromium(VI) Biosorption by *Aeromonas Caviae***, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **242** (2004) 93-104.
- LOVGREN, L., SJÖBERG, S., SCHINDLER, P. W., **Acid/base Reactions and Aluminium (III) Complexation at the Surface of Goethite**, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 1301-1306 (1990).
- LYUBCHIK, S. I., LYUBCHIK, A. I., GALUSHKO, O. L., TIKHONOVA, L. P., VITAL, J., FONSECA, I. M., LYUBCHIK, S. B., **Kinetics and Thermodynamics of the Cr(III) Adsorption on the Activated Carbon from Co-mingled Wastes**, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **242** (2004) 151-158.
- MA, W., TOBIN, J. M., **Determination and Modelling of Effects of pH on Peat Biosorption of Chromium, Copper and Cadmium**, *Biochemical Engineering Journal* **18** (2004) 33-40.
- MADEIRA, V. S. et al, **Desenvolvimento de um Novo Carvão Adsorvente para a Remoção de Íons Ferro em Águas Naturais**, Dissertação de Mestrado UFSC 2003.
- MANCEAU, A., CHARLET, L., BOISSET, M. C., DIDIER, B., SPADANI, L., **Sorption and Speciation of Heavy Metals on Hydrous Fe and Mn Oxides, From Microscopic to Macroscopic**, *Applied Clay Science*, **7**, 201-223 (1992).
- MARTIN, J. F., TOPUDURTI, K., LABUNSKI, S., **Demonstration of Microfiltration Technology**, *J. Air Waste Management Association* **41** (1991) 1653-1657.
- MARUYAMA, T., **Metal Removal by Physical and Chemical Treatment Processes**, *Journal W.P.C.F.*, Washington, p.962-975 (1975).
- MELO, J. S., SOUZA, S. F. D., **Removal of Chromium by Mucilaginous Seeds of *Ocimum Basilicum***, *Bioresource Technology* **92** (2004) 151-155.

- MOHAN, D., CHANDER, S., **Single Component and Multi-component Adsorption of Metal Ions by Activated Carbons**, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **177** (2001) 183-196.
- MOLLER, J., LEDIN, A., MIKKELSEN, P. S., **Removal Dissolved Heavy Metals from Pre-settled Stormwater Runoff by Iron Oxides Coated Sand (IOCS)**, 2002.
- MORITA, T., ASSUMPÇÃO, V.M.R., **Manual de Soluções, Reagentes e Solventes. Padronização - Preparação - purificação.**, Editora Edgard Blucher Ltda., 1972.
- NICOLAUS, P. N., DOBBS, G. M., LACKOVIC, J.A., **Arsenic Removal by Zero-valent Iron: Field in Laboratory and Modeling Studies**, *water research* **37** (2003) 1417-1425.
- OLIVEIRA, L. C. A., RIOS, R. V. R. A., FABRIS, J. D., *et al*, **Activated Carbon/Iron Oxide Magnetic Composites for the Adsorption of Contaminants in Water**, *Carbon* **40** (2002) 2177-2183.
- OZDEMIR, G., CEYHAN, N., OZTURK, T., AKIRMAK, F., COSAR, T., **Biosorption of Chromium VI, Cadmium II and Copper II by *Pantoea sp* TEM18**, *Chemical Engineering Journal* **102** (2004) 249-253.
- ÖZER, A., ÖZERD, ÖZER, A., **The Adsorption of Copper(II) Ions on to Dehydrated Wheat Bran (DWB): Determination of the Equilibrium and Thermodynamic Parameters**, *Process Biochemistry* **39** (2004) 2183-2191.
- PALMER, C. D., PULS, R. W., **Natural Attenuation of Hexavalent Chromium in Groundwater and Soils**, *EPA Ground Water Issue* **10** (1994) 1-12.
- PANAYOTOVA, M. I., **Kinetics and Thermodynamics of Copper Ions Removal from Wastewater by Use of Zeolite**, *Waste Management* **21** (2001) 671-676.
- PAREY, V. P., **Relevância de Parâmetros de Qualidade das Águas Aplicados à Águas Correntes**, Fundação Nacional do Meio Ambiente - FATMA, Florianópolis, p.13-62 (1999).
- PERUCH, M. G. B., **Adsorção de Corantes Têxteis em Solução Aquosa sobre Carvão Ativado e Alumina Ativada**, Dissertação de Mestrado UFSC 1997.

- PETRUZZELLI, D., PASSINO, R., TIRAVANTI, G., **Ion Exchange Process for Chromium Removal and Recovery from Tannery Wastes**, *Ind. Eng. Chem. Res.* **34** (1995) 2612-2617.
- POULTON, S. W., KROM, M. D., RIJN, J. V., RAISWELL, R., **The Use of Hydrous Iron (III) Oxides for the Removal of Hydrogen Sulphide in Aqueous Systems**, *Water Research* **36**, 825-834 (2002).
- RAMALHO.R.S, **Introduction to Wastewater Treatment Process**, Faculty of Science and Engineering, Laval University, Quebec Canadá, Academic Press, 1983
- RAO, M., PARWATE, A. V., BHOLE, A. G., **Removal of CrVI and NiII from Aqueous Solution using Bagasse and Fly Ash**, *Waste Management* **22** (2002) 821-830.
- RARAS, A. G., **Biological and Biotechnological Waste Management in Material Processing**, *JOM J. Mineral Metals Mater. Soc.* **47** (1995) 56-63.
- REED, B. E., VAUGHAN, R., JIANG, L., **As(III), As(V), Hg, and Pb Removal by Fe-Oxide Impreganated Activated Carbon**, *Journal of Environmental Engineering*, september, 2000.
- RODRIGUES-REINOSO.F, SABIO MOLINA. M, **El carbón activado como adsorbente en descontaminacion ambiental**, Laboratorio de Materiales Avanzados, Departamento de Química Inorgánica. Universidade de Alicante, España, 2004
- RUTHVEN, D. M., **Principles of Adsorption and Desorption processes**, 1st Edition, New York, John Wiley & Sons, 1984.
- SAHIN, Y., ÖZTÜRK, A., **Biosorption of Chromium VI Ions from Aqueous Solution by the Bacterium *Bacillus thuringiensis***, *Process Biotechnology* (2004) in press (disponível em www.sciencedirect.com em 04/11/2004).
- SALAME, I. I & BANDOSZ, T.J., **Role of the Surface Chemistry in Adsorption of Phenol on Activated Carbons**, *Journal of Colloid and Interface Science*, 264(2), 307-312 (2003).
- SCHNEIDER I. A. H., RUBIO, J., **New Trends in Biosorption of Heavy Metals by Freshwater Macrophytes**, *Biometallurgical Processing*. Eds. C. A. Jerez et al University of Chile (1995).

- SILVA, E. A., COSSICH, E. S., TAVARES, C. R. G., CARDOSO FILHO, L., GUIRARDELLO, R., **Modeling of Copper(II) Biosorption by Marine Alga *Sargassum* sp. in Fixed-bed Column**, *Process Biochemistry* **38** (2002) 791-799.
- SOARES, J. L., **Remoção de Corantes Têxteis por Adsorção em Carvão Mineral Ativado com Alto Teor de Cinzas**, Dissertação de Mestrado UFSC 1998.
- SPINELLI, V. A., LARANJEIRA, M. C. M., FÁVERE, V. T., **Preparation and Characterization of Quaternary Chitosan Salt: Adsorption and Equilibrium of Chromium VI Ion**, *Reactive and Functional Polymers* (2004) (disponível em www.sciencedirect.com em 04/11/2004).
- SRIVASTAVA, H. C. P., MATHUR, R. P., MEHROTRA, i., **Removal of Chromium from Industrial Wastewaters by Adsorption on Sawdust**, *Environmental Technology Letters* **7** (1986) 55-63.
- STAHL, R. S., JAMES, B. R., **Zinc Sorption by Iron Oxide Coated Sand as a Function of pH**, Soil Science Society of America, v 55, n 5, 1287-1290, 1991.
- SUMATHI, I. K. M. S., MAHIMAIRAJA, S., NAIDU, R., **Use of Low-cost Biological Wastes and Vermiculite for Removal of Chromium from Tannery Effluent**, *Bioresource Technology* **96** (2005) 309-316.
- TAN, W. T., OOI, S. T., LEE, C. K., **Removal of CrVI from Solution by Coconut Husk and Plam Pressed Fibres**, *Environmental Technology* **14** (1993) 277-282.
- TEL, H., ATLAS, Y., TANER, M. S., **Adsorption Characteristics and Separation of CrIII and CrVI on Hydrous Titanium(IV) Oxide**, *Journal of Hazardous Materials* **B112** (2004) 225-231.
- TERRY, P. A., **Characterization of Cr Ion Exchange with Hydrotalcite**, *Chemosphere* **57** (2004) 541-546.
- THIRUNAVUKKARASU, O. S., *et al.*, **Organic Arsenic Removal from Drinking Water**, *Urban Water* **4** (2002) 415-421.
- THOMSOM, E. M., SMITH, E. E., **Development of a Treatment for Removal of Metals and Radionuclides on Manganese Oxyhydroxide Surfaces**, New Mexico Waste-

- management Education and Research Consortium – U.S. Department of Energy, 1998.
- VAISHYA, R. C., GUPTA, S. K., **Modelling Arsenic(III) Adsorption from Water by Sulfate-Modified Iron Oxide Coated**, Journal of Chem. Tech. And Biotechnology, v 78, n 1, 73-80, 2003.
- VEIGA, M. A.G, <http://www.aquacorp.com.br>, acesso em 10/11/2004.
- VENGRIS, T., BINKIENE, R., SVEIKAUSKAITE, A., **Nickel, Copper and Zinc Removal from Waste Water by a Modified Clay Sorbent**, *Applied Clay Science* **18** (2001) 183-190.
- VERESSININA, Y., *et al.*, **Catalytic Filtration for the Improvement of Drinking Water Quality**, Proc. Estonian Acad. Sci. Chem., 2002, **49**, 3, 168-179.
- VIRARAGHAVAN, T., SUBRAMANIAN, K. S., ARULDOSS, J. A., **Arsenic in Drinking Water-problems and Solutions**, *Water Science and Technology* **40**, (1999) 69-76.
- WAN, M-W., PETRISOR, I. G., LAI, H-T, KIM, D., YEN, T. F., **Copper Adsorption Through Chitosan Immobilized on Sand to Demonstrate the Feasibility for in Situ Soil Decontamination**, *Carbohydrate Polymers* **55** (2004) 249-254.
- WASSERCHEMIE, <http://www.geh-wasserchemie.de>, acesso em 10/11/2004.
- WINCHESTER *et al.*, **Arsenic Filterin Media**, United States Patent, 6.200.482, March 2001.
- ZHANG, Y., CHARLET, L., SCHINDLER, P. W., **Adsorption of Proton, Fe(II) and AL(III) on Lepidocrocite (γ FeOOH)**, 1992.
- ZHIPEI, Z., JUNLU, Y., ZENGUNI, W., PIYA, W., **A Preliminary Study of PbII, CdII, ZnII, NiII and CrVI from Wastewaters with Several Chinese Peats**, *Proceedings of Seventh International Peat Congress*, June (1984).